

SOYBEAN MEAL-BASED WOOD ADHESIVES
WATER RESISTANCE IMPROVEMENT
PRACTICE AND THEORY

大豆蛋白基木材胶黏剂 耐水胶接实践与理论

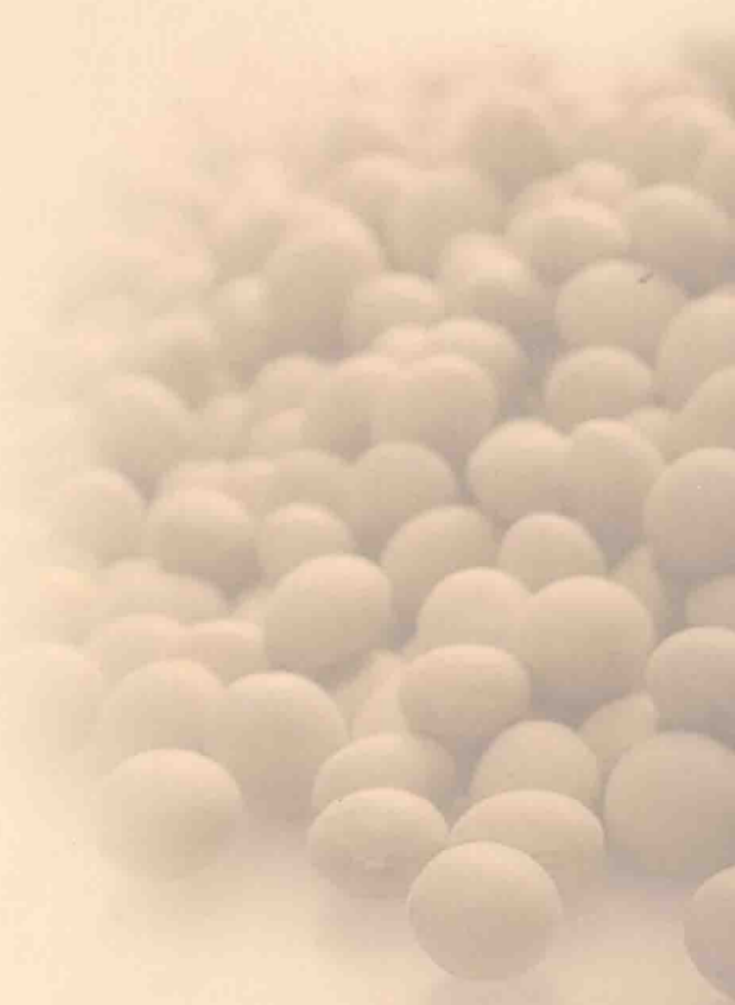
高 强 李建章
(美) Sheldon Q. Shi
张世锋 李 黎

编 著

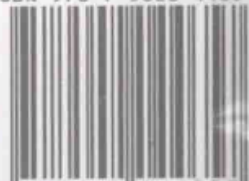


煤炭工业出版社

责任编辑：周鸿超
编 辑：刘 鹏
郝 岩
封面设计：安德馨

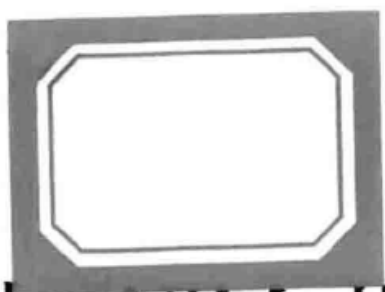


ISBN 978-7-5020-4465-7



9 787502 044657 >

定价：23.00元



大豆蛋白基木材胶黏剂耐水胶接 实 践 与 理 论

高 强 李建章 (美)Sheldon Q. Shi 张世锋 李 黎 编著

煤 炭 工 业 出 版 社

· 北 京 ·

图书在版编目 (CIP) 数据

大豆蛋白基木材胶黏剂耐水胶接实践与理论 / 高强等
编著. -- 北京: 煤炭工业出版社, 2014

ISBN 978 - 7 - 5020 - 4465 - 7

I. ①大… II. ①高… III. ①植物胶黏剂—耐水胶黏
剂—胶接—研究 IV. ①TQ432.7

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2014) 第 055522 号

煤炭工业出版社 出版
(北京市朝阳区芍药居 35 号 100029)

网址: www.cciph.com.cn

北京市郑庄宏伟印刷厂 印刷
新华书店北京发行所 发行

*
开本 787mm × 1092mm¹/₁₆ 印张 7¹/₄

字数 125 千字

2014 年 6 月第 1 版 2014 年 6 月第 1 次印刷

社内编号 7297 定价 23.00 元

版权所有 违者必究

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题,本社负责调换

内 容 提 要

本书以研究和开发可再生、环保型木材胶黏剂，解决人造板带来的甲醛污染问题为目标，综述了大豆蛋白基胶黏剂的发展过程和研究进展，并结合编者多年来在本课题中的研究实例，探讨了人造板用大豆蛋白基胶黏剂的制备及其胶接与固化特性。

本书可以作为高等院校木材科学与技术专业本科及研究生的专业参考用书，并可供从事木材加工相关研究的技术人员参考。

前言

随着木材工业的快速发展,木材用胶黏剂消耗量持续增大,其制造水平已成为衡量一个国家或地区木材工业发展水平的重要标志。目前,我国木材工业用胶黏剂仍然以“三醛类”胶黏剂(脲醛树脂、酚醛树脂、三聚氰胺甲醛树脂)为主导。但“三醛类”胶黏剂及其制品在生产和使用过程中会释放出甲醛、苯酚等有害物质,造成车间和居室空气污染,严重威胁人们的身体健康。

利用大宗农产品等可再生资源生产环保型化工产品已经引起了世界各国工业界的重视。其中,大豆蛋白以价格便宜及其制备的大豆蛋白基胶黏剂在生产、运输、使用上的环保性和便利性显示出较大发展潜力。近20年来,由于木材工业快速发展、全球化石资源的有限性和环境污染问题日益受到关注,迫使木材工业重新考虑环境友好型胶黏剂,使得大豆蛋白基胶黏剂再次成为研究热点。

本书编者通过大量的文献查阅并结合编者在本领域中的研究经验和成果,探讨了人造板用大豆蛋白基胶黏剂及其胶接与固化特性。全书分为8章,由北京林业大学材料科学与技术学院高强、李建章、Sheldon Q. Shi (University of North Texas)、张世锋、李黎编著。Jinwu Wang (Washington State University), Kaiwen Liang (University of North Texas), 柴运山、高伟(西南林学院)、毛安(山东农业大学),北京林业大学材料学院胶黏剂课题组张纪芝、秦志勇、董耀辉、党蕊、桑子涛、王笑梅、徐海鑫等研究生提供了帮助。

感谢北京林业大学新教师启动项目“纳米纤维增强大豆蛋白基胶黏剂制备与机理研究”(项目编号为BLX2012026)、林业公益性行业科研专项经费项目“木材产业升级关键技术研究”之“ E_1/E_0 级胶合板制造技术与示范”(项目编号为201004006-2)和“实木家具用低质材提质加工技术研究”之“改性材专用无醛胶黏剂制备与胶接技术研究”(项目编号为201404501-2)的资助。此外,本书编写过程中借鉴了国内外同行的资料与文献,再次一并致以衷心的感谢。

由于编著者水平有限,书中难免存在错误及疏漏之处,恳请广大读者批评指正。

编著者

2014年2月

目次

1 大豆蛋白基胶黏剂研究进展	1
1.1 木材胶黏剂应用现状	1
1.2 大豆蛋白基胶黏剂	2
1.3 大豆蛋白质结构	3
1.4 大豆蛋白质改性制备胶黏剂	4
1.5 大豆蛋白基胶黏剂黏度	11
1.6 影响大豆蛋白基胶黏剂胶接因素	12
1.7 大豆蛋白产品	14
1.8 胶接理论	16
1.9 改性大豆蛋白基胶黏剂存在的问题	17
2 豆粕原料及大豆蛋白基胶黏剂合成与性能研究	18
2.1 材料与方法	18
2.2 结果与讨论	20
2.3 小结	28
3 三聚氰胺—尿素—甲醛 (MUF) 树脂增强改性大豆蛋白基胶黏剂	29
3.1 材料与方法	29
3.2 结果与讨论	34
3.3 小结	46
4 多元胺改性酚醛 (APF) 树脂增强改性大豆蛋白基胶黏剂	48
4.1 材料与方法	49
4.2 结果与讨论	52
4.3 小结	62

5	改性丙烯酸聚合物增强改性大豆蛋白基胶黏剂	64
5.1	材料与方法	65
5.2	结果与讨论	67
5.3	小结	71
6	纳米纤维增强改性大豆蛋白基胶黏剂	73
6.1	材料与方法	74
6.2	结果与讨论	77
6.3	小结	83
7	大豆蛋白基胶黏剂固化及胶接机理	85
7.1	大豆蛋白基胶黏剂固化与胶接机理	85
7.2	改性大豆蛋白基胶黏剂固化与胶接机理	87
7.3	增强改性大豆蛋白基胶黏剂固化与胶接机理	90
7.4	大豆蛋白基胶黏剂低温固化机理	94
7.5	小结	98
8	结论与建议	99
8.1	主要结论	99
8.2	建议	101
	参考文献	102

1 大豆蛋白基胶黏剂研究进展

1.1 木材胶黏剂应用现状

随着木材工业的快速、稳定发展,木材用胶黏剂消耗量持续增大,木材胶黏剂产量已成为衡量一个国家或地区木材工业发展水平的重要标志。2010年,我国人造板总产量达到1.536亿 m^3 ,与2009年相比增长约20%。人造板工业消耗胶黏剂约占木材工业用胶黏剂总量的90%,据测算,2010年我国木材工业用胶黏剂产量已达到858万t(100%的固体含量),与2009年相比增长约19.02%,如图1-1所示。

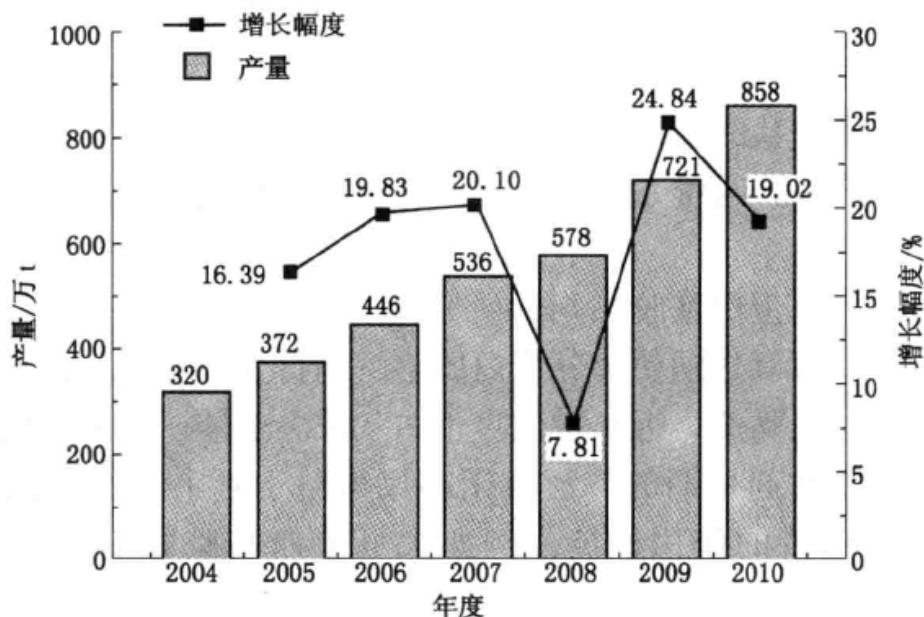


图 1-1 2004—2010 年木材工业用胶黏剂产量及增长幅度

Fig. 1-1 The wood adhesive production and growth rate from 2004 to 2010

目前,我国木材工业用胶黏剂仍然以三醛类(脲醛树脂、酚醛树脂、三聚氰胺甲醛树脂)胶黏剂为主导。但醛类胶黏剂并非环境友好型产品,“醛类”胶黏剂及其制品在生产使用过程中会释放出甲醛、苯酚等有毒气体,造成车间和居室空气污染,严重威胁人们身体健康。另外,醛类胶黏剂中苯酚等原料来自石油、煤炭、天然气等不可再生资源,随着化石资源的逐渐枯竭和

人们对环境保护、身体健康的日益关注,研究和开发具有可再生性、环境友好型木材胶黏剂是木材工业面临的一个重要课题。

1.2 大豆蛋白基胶黏剂

随着世界不可再生资源日渐枯竭和人们对环境问题日益关注,利用大宗农产品等可再生资源生产环保型化工产品已经引起世界各国工业界的重视。植物蛋白是大宗农产品加工主要副产品,有丰富的来源和可再生性。其中,大豆蛋白以价格便宜及其制备的大豆蛋白基胶黏剂在生产、运输、使用上的环保性与生产上的便利性,显示出较大发展潜力。

大豆蛋白基胶黏剂在木材工业中的应用可以追溯到 1923 年。1930 年杜邦公司生产的大豆蛋白改性脲醛树脂胶黏剂,由于黏接强度低、生产成本低而未能大量使用。此后大豆蛋白基胶黏剂配方不断改进,到 20 世纪 40—60 年代,大豆蛋白基胶黏剂被广泛应用于胶合板制造领域,同时,与大豆蛋白基胶黏剂相关的论文和专利大量涌现。1976 年, Franze 和 Kinsella 对大豆蛋白质进行乙酰化改性,提高了大豆蛋白基胶黏剂的力学性能。1995 年, Hettiarachchy 等用碱和胰蛋白酶对大豆蛋白质改性,取得了较好的效果。2000 年, Huang 和 Sun 用不同浓度的尿素和盐酸胍改性大豆蛋白质制备大豆蛋白基胶黏剂,提出了大豆蛋白质分子部分展开与维系部分分子的二级结构有利于提高其胶接作用的理论假设。

国内最早对大豆蛋白基胶黏剂的研究报道为 1952 年北京农业大学薛培元以豆粕为原料,用氢氧化钠使部分蛋白质溶解制得蛋白质溶胶,再配合抗水剂和分散剂用于木材胶黏剂。近年对大豆蛋白基胶黏剂的研究才逐渐增多。

大豆蛋白基胶黏剂早期的广泛应用不仅得益于其丰富的来源和低廉的价格,还得益于其独特的使用性能,例如大豆蛋白基胶黏剂可胶接含水率为 15% ~ 20% 的木材单板、其使用过程即可热压也可冷压固化等。但大豆蛋白基胶黏剂也有不足之处,如胶接强度低、耐水性差、黏度高、固体含量低等。二战后期,随着石油工业的发展,原料充足、价格低廉、以石油衍生物为原料的“醛类”胶黏剂被广泛应用于木材加工行业,大豆蛋白基胶黏剂由于黏接强度低、耐水性差而逐渐被淘汰。大豆蛋白基胶黏剂的市场占有率在 1954 年为 28%,到 1970 年几乎降至 0。如今木材工业普遍采用的“醛类”胶黏剂带来环境问题,并且过度依赖化石资源。近 20 年来,由于木材工业快速发展、全球化石资源的有限性和环境污染问题日益受到关注,迫使木材工业重新考虑环境友好型胶黏剂,使得大豆蛋白基胶黏剂再次成为研究热点。与此同时,蛋白

质改性技术的发展为改善大豆蛋白基胶黏剂性能提供了可能，国外诸多文献显示，改性大豆蛋白基胶黏剂的胶接强度、黏度、稳定性、耐水性等都比改性前有所改善。

1.3 大豆蛋白质结构

大豆蛋白质是由常见的 20 种 L- α -氨基酸通过 α -碳原子上取代基间酰胺键连接成多肽链，并扭曲和折叠成一定空间结构而形成的具有生物功能的大分子物质。组成大豆蛋白质的主要氨基酸是谷氨酸和天门冬氨酸，分别约占整个蛋白质氨基酸含量的 18% 和 12%；其次是亮氨酸（约 7%）、赖氨酸（6%）、异亮氨酸（5%）、苯丙氨酸（5%）、丝氨酸（5%）、脯氨酸（5%）。这些氨基酸通过肽键连接呈线性序列称为蛋白质第 1 级结构（图 1-2），维系蛋白质第 1 级结构的化学键只有共价键，即肽键，第 1 级结构是蛋白质结构层次体系的基础；具有 1 级结构的多肽链通过 α 螺旋和 β 折叠形成蛋白质的第 2 级结构（图 1-2），第 2 级结构主要被其内部主链上形成的氢键所稳定，因此，氢键的排布方式是第 2 级结构的重要特征；多肽侧链相互作用使具有 2 级结构的环肽链在空间中进一步盘曲、折叠，形成包括主链、侧链在内的专一排布，为蛋白质第 3 级结构（图 1-2），在第 3 级结构中，非极性基团转向分子内部，产生憎水作用，极性基团或者转向分子内部，相互作用形成氢键或者离子键，或者转向分子表面与极性水分子相互作用，稳定其结构的作用力包括离子键、氢键、憎水作用、范德华力及二硫键等；几个多肽链在第 3 级结构的基础上缔合在一起形成蛋白质第 4 级结构（图 1-2），维系第 4 级结构的作用力

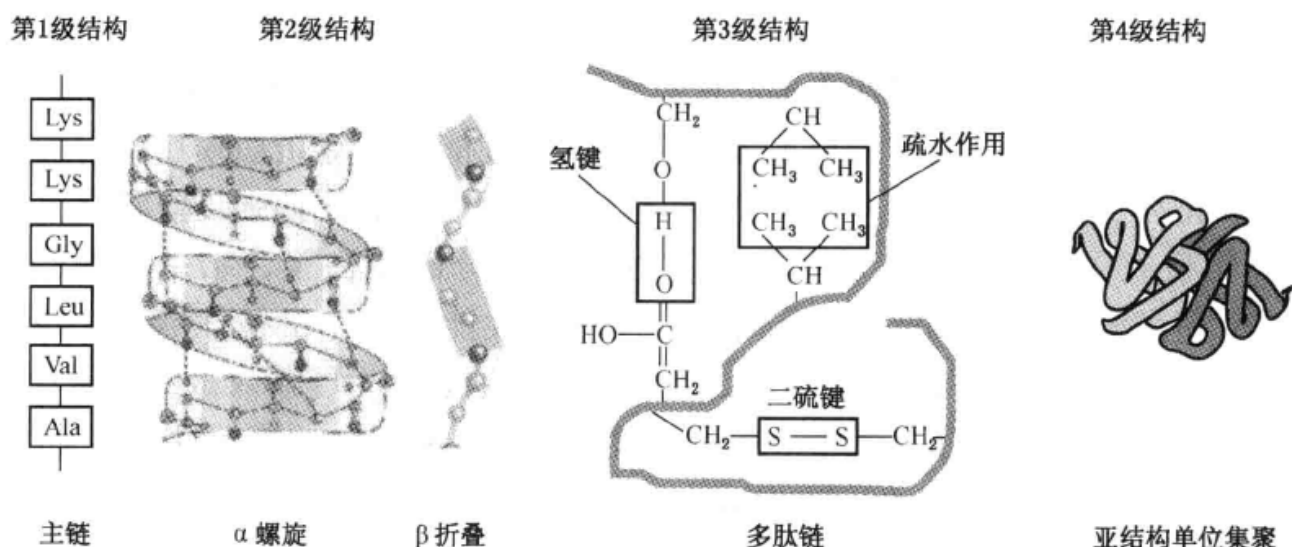


图 1-2 蛋白质分子的 4 级结构

Fig. 1-2 Protein structures at different levels

主要是憎水作用和范德华力。蛋白质高级结构是蛋白质表现生物活性所必需的,即只有当蛋白质具有2级、3级、4级结构时,才具有生物功能和一定对外界环境变化的适应能力。

采用超速离心分离法分离大豆蛋白质时,按照大豆蛋白质在离子强度为0.5的溶液中沉降速度可以分为2S、7S、11S、15S四种球蛋白,比例分别为22%、37%、31%、11%。7S大豆球蛋白有9个具有3级结构的多肽链单元组成,其含有的主要片断是 β -伴球蛋白,为相对分子质量15万~20万的三聚体糖蛋白;11S球蛋白中有12个具有3级结构的多肽链单元组成,为相对分子质量32万~36万的异类寡居蛋白质。另外,7S球蛋白疏水性氨基酸含量高;11S球蛋白硫氨基酸含量高,其每个分子至少含有20个二硫键和2个巯基,在形成凝胶时,二硫键和巯基交换反应形成分子间二硫键。这两种球蛋白的组成、结构和构象不同,大豆蛋白的功能特性不同,从而影响大豆蛋白基胶黏剂的胶接性能。

1.4 大豆蛋白质改性制备胶黏剂

1.4.1 物理改性

物理改性主要有高温、紫外线、X射线、超声波、高压、冷冻法等。汪立君等用DSC对大豆蛋白质热改性进行研究,发现7S球蛋白变性温度为 $(70 \pm 2)^\circ\text{C}$,11S球蛋白变性温度为 $(90 \pm 2)^\circ\text{C}$ 。这与Sorgentini等人于1995年的研究结果相符。张洋等研究了热压温度、热压压力、热压时间和涂胶量对大豆蛋白基胶黏剂制造速生杨木Ⅱ类胶合板性能影响,得出较佳工艺参数:热压温度为 160°C 、热压压力为1.4 MPa、热压时间为70 s/mm。Damodaran研究发现7S和11S球蛋白的变性温度在2 mol/L的NaCl溶液中比在蒸馏水中分别提高了 33°C 和 30°C 。Ressouany等研究发现紫外线处理能使大豆蛋白质中部分氨基酸重新排列、组合,发生分子交联反应,增强蛋白膜的拉伸强度。莫文敏于2000年研究了0~280 W功率超声波处理大豆分离蛋白膜,结果表明经过200 W超声波处理1 h的大豆分离蛋白膜综合性能最好,机械性能增长近一倍。苏丹等综述了前人研究,表明超高压处理后蛋白质分子解聚成一些更小的亚基单位,暴露球蛋白内部疏水基团,增加大豆分离蛋白的溶解性、乳化性、成膜性。Boyer等用缓慢冷冻法提取大豆蛋白质,然后溶化此蛋白凝乳制备胶黏剂,适用于纺织合成纤维、包装纸和水基涂料。

物理变性方法处理大豆蛋白质主要用于食品工业,在大豆蛋白基胶黏剂制备方面除热变性外其他变性方法几乎没有报道。

1.4.2 化学改性

近年来国内外研究者主要通过化学方法改善大豆蛋白基胶黏剂性能,主要改性方法有碱改性、表面活性剂改性、脲改性、酸改性、酰化改性、硅烷化改性、交联改性、接枝改性、仿生学改性、磷酸化改性、复合改性等。

1. 碱改性

常用的碱改性试剂有氢氧化钠 (NaOH)、硼砂、氢氧化钙 [$\text{Ca}(\text{OH})_2$]、磷酸氢钠 (Na_2HPO_4) 等,也可两种或多种混合使用,例如 NaOH 和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 NaOH 和镁盐。

Hettiarachchy 等用碱改性大豆蛋白质,发现在 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 用氢氧化钠 (pH 值为 10) 改性后胶黏剂的胶接强度较改性前有明显提高。刘玉环等采用低碱量低液比高强度变性和均质处理分两段进行的工艺制备大豆蛋白基胶黏剂用于胶合板,满足 II 类板标准要求。王伟宏和徐国利用石灰乳、氢氧化钠、硅酸钠等对大豆蛋白质进行改性并用于制备胶合板,可以满足 III 类胶合板标准要求。Nordqvist 等用碱改性大豆蛋白和小麦蛋白制备胶黏剂,结果表明碱改性大豆蛋白胶黏剂的耐水性比碱改性的小麦蛋白有更好的耐水性,改性后较改性前有显著提高。

2. 表面活性剂改性

常用表面活性剂改性试剂有十二烷基硫酸钠 (SDS) 和十二烷基苯磺酸钠 (SDBS),其可降低非极性侧链从疏水内部到水介质转移的自由能,改性后藏于蛋白质内部的疏水端外翻,与表面活性剂的疏水基团相互作用形成胶束团,增加胶黏剂疏水性。

Huang 和 Sun 用不同浓度 SDS 和 SDBS 对大豆分离蛋白改性制备木材胶黏剂,结果表明:改性后大豆蛋白基胶黏剂有较高的抗剪强度和耐水性。热分析结果表明,当 SDBS 浓度增大时,总焓减少,改性后蛋白热能下降,这表明较高 SDBS 浓度下,蛋白展开较多;当 SDBS 浓度过量时,由于蛋白展开过多而使抗剪强度下降。Zhong 等用 SDS 对大豆分离蛋白改性制备改性大豆蛋白基胶黏剂用于纤维板,发现剪切强度随 SDS 用量增加先增加后降低,在加入量为 3% 时达到最大值。Mo 和 Sun 用不同浓度 SDS 改性大豆分离蛋白制备蛋白薄膜测试其机械性能和热行为,结果表明改性大豆蛋白质的变性温度在低浓度 SDS 中升高,在高浓度 SDS 中降低,制备薄膜的杨氏模量随 SDS 浓度增加而减小,在浓度为 1% 时薄膜抗拉伸强度达到最大。Wang 等用三种阳离子表面活性剂及其不同浓度改性大豆蛋白质制备胶黏剂,研究了 pH 值对阳离子活性剂改性效果的影响,结果表明表面活性剂浓度和胶黏剂体系 pH 值对改性后大

豆蛋白基胶黏剂胶接性能有显著影响,用浓度为 2.6 mol 的表面活性剂改性大豆蛋白基胶黏剂能获得较好的干强度和耐水性,并且改性后大豆蛋白基胶黏剂在 pH 值为 7 的体系中胶接效果最好。

3. 脲改性

脲的氧原子和氢原子能够与蛋白质羟基相互作用,使蛋白质分子内氢键断裂,从而破坏蛋白质第 2 级结构,使蛋白质聚合体展开,暴露分子内部疏水基团,提高大豆蛋白的耐水性。脲浓度越高,蛋白质变性程度越高,但脲浓度过高,一方面减少第 2 级结构导致胶接强度下降,另一方面过剩的脲分子和水分子作用形成氢键,水分子很容易渗透到蛋白质内部,进一步降低胶接强度。大豆蛋白质经过脲改性后,蛋白分子通常以无规则卷曲的状态存在,这种变性状态的转变通常是不完全的,未变性的结构通过二硫键稳定。

Sun 和 Bian 分别用脲、碱和热改性大豆分离蛋白用于胶合板,发现制备的改性大豆蛋白基胶黏剂胶接强度顺序为脲改性>碱改性>热改性。Huang 和 Sun 用不同浓度的脲改性大豆分离蛋白制备木材胶黏剂,结果表明脲的浓度对大豆蛋白质结构展开有显著影响,改性后大豆蛋白质的胶接性能明显提高。Zhang 和 Hua 研究了 7S 和 11S 球蛋白经过脲变性后,在松木、樱桃木和胡桃木上的胶接强度和润湿能力,结果表明 7S 球蛋白脲变性后在硬木上有较好润湿性,1 mol 脲变性赋予 11S 球蛋白胶接强度最高,3 mol 脲变性后,7S 球蛋白在硬木上黏接强度大于 11S 球蛋白。刘玉环等采用低液比、高强度变性和均质处理分段进行的工艺技术,研究了液比、脲、NaOH、邻苯二酚等 4 个关键因素对大豆球蛋白解聚作用的影响,结果表明脲对大豆球蛋白的变性作用较弱,液比通过影响变性剂的浓度显著影响变性效果,特别是脲的作用。Mo 和 Sun 用尿素改性大豆分离蛋白制备蛋白薄膜研究其机械性能和热行为,结果表明用 1 M 以上的尿素改性后,蛋白质变性温度和变性热焓随尿素浓度增加而减小。

4. 酸改性

酸改性原理为酸性条件下诱导蛋白质构象改变,从而增强其溶解性和表面疏水性,在酸诱导下,大豆蛋白中 7S 和 11S 球蛋白结构发生明显变化,解离为亚基及多肽链展开,常用酸改性剂有柠檬酸和硼酸。

Cheng 等用柠檬酸和硼酸改性大豆蛋白基胶黏剂用于刨花板制备,结果表明加入 7% 的柠檬酸能有效提高大豆蛋白基胶黏剂耐水性,加入 9% 的柠檬酸能有效降低制备刨花板吸水膨胀率。刨花板抗拉伸强度随硼酸的加入增加而增加,同时耐水性大幅度提高,优化配方中柠檬酸和硼酸的加入量分别为 7% 和

3%。Lodha 等用硬脂酸改性大豆分离蛋白制备大豆蛋白基胶黏剂, 结果表明改性后胶黏剂性能比改性前有较大提高, 加入 25% 硬脂酸时性能最佳。

5. 交联改性

加入具有较高反应活性的交联剂可以提高大豆蛋白基胶黏剂胶接强度, 通过交联剂上活性基团与蛋白质分子上氨基、羧酸基或侧链上的憎水基团交联反应, 增加胶黏剂交联密度, 提高耐水胶合强度。

可溶性铜、铬、锌、胍盐可以作为大豆蛋白交联剂改善大豆蛋白基胶黏剂的耐水性。Zhong 等用盐酸胍改性大豆分离蛋白制备改性大豆蛋白基胶黏剂, 结果表明加入 1.0 mol 的盐酸胍时胶黏剂胶接强度最大, 大豆分离蛋白浓度对胶接强度影响不大。Huang 和 Sun 用不同浓度盐酸胍改性大豆蛋白质制备胶黏剂用于胶接胡桃木、樱桃木和松木单板, 发现 1.0 mol 的盐酸胍改性大豆蛋白质制备胶黏剂耐水性最好。

脂肪族环氧化合物被证明是碱性大豆蛋白基胶黏剂的活性固化剂, 制备产品胶接强度高, 耐久性强, 但是成本较高。Zhong 等研究了 pH 值、聚酰胺环氧氯丙烷树脂 (PAE) 对大豆分离蛋白胶接性能的影响, 结果表明 PAE 和大豆蛋白质分子在 pH 值为 4 ~ 9 的范围和室温条件下形成可逆的离子复合体, 该复合体相互作用像物理交联, 使大豆蛋白质结构稳定并且增加其变性温度和焓; 胶黏剂的黏性来源于 PAE 和大豆分离蛋白络合, 络合的形成、变性和 pH 值对大豆蛋白有重要影响。Li 等用阳离子聚合物聚酰胺环氧氯丙烷交联大豆蛋白质, 有效提高了大豆蛋白基胶黏剂胶接强度和耐水性。

戊二醛等单体交联剂也可增强大豆蛋白基胶黏剂胶接性能, 其作用原理为与蛋白质分子上活性基团氨基产生交联, 增加交联密度, 提高耐水胶接强度, 实验表明改性后制备的胶合板均可达到 II 类板标准要求。Wang 等用不同浓度戊二醛 (4、20、40、80 mol) 改性大豆蛋白基胶黏剂, 结果表明 40 mol 的戊二醛改性效果最好, 较改性前制备胶合板干强度和湿强度分别提高 37.5% 和 115.1%。Chabba 和 Netravali 用戊二醛改性大豆浓缩蛋白并与聚乙烯醇混合制备大豆蛋白薄膜, 结果表明改性后制备的薄膜拉伸强度、热稳定性和耐水性都有较大提高。

6. 接枝改性

Liu 等把马来酸酐接枝到大豆分离蛋白上, 再与聚乙烯亚胺混合制备大豆蛋白基胶黏剂, 红外谱图证明马来酸酐通过形成酰胺键和酯键接枝到大豆蛋白分子上, 结果表明用 20% 的聚乙烯亚胺和 80% 的马来酸酐接枝大豆分离蛋白混合制备胶黏剂耐水性最好。

7. 酰化改性

蛋白质乙酰化反应按亲核加成历程进行，蛋白质亲核基团，如氨基或羟基，与酰化试剂中亲电子基团羰基相互反应，引入新功能基团——乙酰基。乙酰化可以改变蛋白质结构，增加蛋白质解聚成亚单位的倾向，破坏蛋白质聚合，增加蛋白质溶解性。大豆蛋白乙酰化后，制备胶黏剂耐水性明显提高，并且对耐水性的影响取决于两个方面作用，一方面引入的新功能基团使蛋白质部分发生变性，暴露分子内部疏水基团，提高大豆蛋白基胶黏剂耐水性；另一方面引入的乙酰基官能团是极性基团，可与水相容，引入乙酰基团越多，耐水性越差。因此，对耐水性影响取决于它们共同作用结果。Coco 等申请的专利描述了酰化改性大豆蛋白质制备纸张涂布胶黏剂的方法，先用含有自由巯基的硫化物对大豆蛋白质进行还原，再与邻苯二甲酸酐反应，得到的产物可作为纸张涂布胶黏剂。

蛋白质琥珀酰化反应也按亲核加成历程进行，蛋白质的亲核基团，如氨基或羟基，与酰化试剂中的亲电子基团羰基相互反应，引入新功能基团——琥珀基。大豆蛋白琥珀酰化过程如图 1-3 所示，琥珀酰化改性大豆蛋白质可增加其胶接强度，但对耐水性不利。因为连接到蛋白质分子上的琥珀酰基亲水性较强，琥珀酰化改性后，水分子更容易入侵到蛋白质分子内部，胶黏剂耐水性降低。1976 年，Franzen 和 Kinsella 对大豆蛋白质进行琥珀酰化和乙酰化改性，制备大豆蛋白基胶黏剂胶接强度有明显提高。

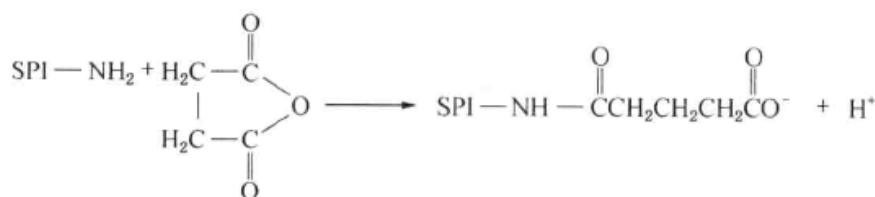


图 1-3 大豆蛋白的琥珀酰化过程

Fig. 1-3 Process of succinylated soy protein

8. 硅烷化改性

硅烷化改性用烷氧基硅烷，如 γ -丙三醇丙氧基三甲基氧硅烷，在 50 ℃，pH 值为 11 的条件下，对大豆蛋白萃取 1 h，然后用硫酸溶液等电点沉淀方法进行蛋白质分离。将硅烷化大豆蛋白质、硝酸铵、黏土、氢氧化铵混合，60 ℃ 下加热可制备纸张涂布胶黏剂。用 3-(2-氨基乙基)-氨基丙基硅烷作为偶联剂对大豆蛋白质进行硅烷化改性，可增强蛋白质和玻璃纤维之间的黏附力，制备胶黏剂可作为纸张涂布胶黏剂，其制备过程如图 1-4 所示。

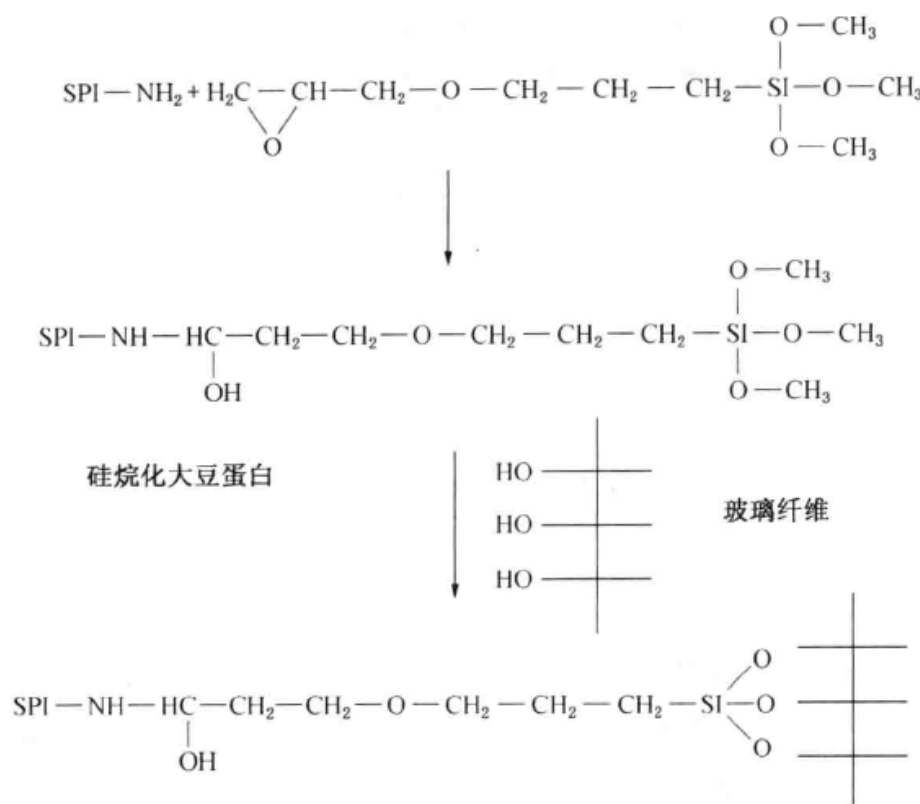


图 1-4 大豆蛋白质硅烷化改性过程

Fig. 1-4 Silanization of soy protein

9. 磷酸化改性

磷酸化改性利用蛋白质侧链活性基团，如丝氨酸、苏氨酸的—OH，赖氨酸的—NH₂，引入磷酸根、二聚磷酸根和三聚磷酸根，引入的磷酸根基团可与水分子形成大量氢键，使整个蛋白质分子负电荷增加，增加蛋白质分子间作用力，提高胶接性能。刘天一等用三聚磷酸钠（STP）改性大豆分离蛋白，结果表明改性后大豆分离蛋白溶解度、乳化性、持水能力、溶液黏度均比改性前有显著改善。另一方面磷酸化使蛋白质变性，部分大豆蛋白质的第2级结构发生变化，见表1-1，未磷酸化的大豆分离蛋白无规则卷曲部分含量为28.6%，磷酸化后，其无规则卷曲部分含量升高，大豆蛋白有序的2级结构向无序方向转变，暴露蛋白质分子内部的疏水基团，提高胶接性能。

10. 仿生学改性

海洋贝类分泌的黏性蛋白能使其牢固地附着在礁石、船只等物体上，可以抵抗波浪冲刷和海水侵蚀，具有极高的耐水性。仿照贝类黏性蛋白的胶合机理对大豆蛋白质进行改性，可以大幅提高大豆蛋白基胶黏剂的胶接性能。贝类黏性蛋白的两个主要功能部分为3,4-二羟苯丙氨酸（DOPA）和赖氨酸。DOPA中酚羟基能螯合金属离子，与被黏底物形成较强氢键，且易氧化成邻苯醌，

表 1-1 磷酸化试剂用量对大豆分离蛋白二级结构的影响

Table 1-1 The effect of phosphorylation treatment on second structure of soy protein

三磷酸钠浓度/%	二级结构的占比/%			
	α 螺旋	β 折叠	β 转角	无规则卷曲
0	20.7	36.5	14.2	28.6
2	27.5	0	33.2	39.2
4	17.0	31.6	11.6	39.8
6	18.3	38.8	5.7	37.2
8	24.4	14.8	25.6	35.3
10	18.2	30.4	12.2	39.2

进一步蛋白质分子残基氨基反应，最终使胶黏剂转化成坚硬的不溶物。

利用多巴胺〔邻苯二酚乙胺， $C_6H_3(OH)_2(CH_2)_2NH_2$ 〕的氨基与大豆蛋白质的羧基结合，将类似于二羟基苯丙氨酸的结构引入大豆蛋白质分子中，使大豆蛋白质具有类似贝类黏性蛋白质的特性，可提高大豆蛋白质耐水性、胶接性能，克服大豆蛋白基胶黏剂耐水性差的缺点。这种仿生改性方法原理如图 1-5 所示。Liu 和 Li 把多巴胺成功嫁接到大豆分离蛋白上，形成类似酚类的官能团，使制备胶黏剂胶接强度有较大提高，结果表明其胶接强度与形成的酚类官能团有很大关系。

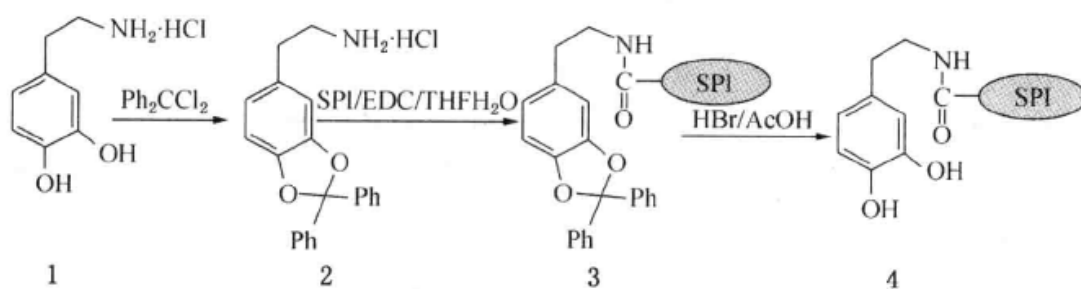


图 1-5 多巴胺改性大豆蛋白

Fig. 1-5 Preparation of dopamine-grafted soy protein isolate

11. 复合改性技术

将多种大豆蛋白变性方法结合应用效果显著。用 NaOH、尿素和邻苯二酚组成复合变性剂改性大豆分离蛋白，制备胶合板可满足 II 类板标准要求。Cheng 等用 1.85% 的 NaOH、3% 的硼酸、1.5 mol 的脲、0.4% 的硫代磷酸胺 (BTPT) 脲酶抑制剂、4% 的 NaH_2PO_2 改性大豆蛋白基胶黏剂用于麦草颗粒碎

料板获得了较好的力学强度和耐水性。

添加具有交联作用的合成树脂可提高大豆蛋白基胶黏剂胶接性能。Zhong 等用酚醛树脂与大豆蛋白基胶黏剂混合大幅提高其耐水胶合强度,制备胶合板满足 II 类板标准要求,甚至可以达到 I 类板标准要求。Sun 等用氢氧化钠和亚硫酸氢钠对大豆蛋白进行改性,后混入六种不同乳液胶黏剂,使大豆蛋白基胶黏剂耐水性有显著提高,制备胶合板比用普通脲醛树脂胶黏剂具有更好的耐水性。Qi 和 Sun 用 NaHSO_3 改性大豆蛋白质,后与聚醋酸乙烯酯乳液混合,制备胶黏剂耐水性有显著提高。Choi 等用热熔性树脂聚己丙酰胺(PCL)与大豆分离蛋白混合制备大豆蛋白基胶黏剂用于胶接中密度纤维板薄板,结果表明当塑化剂椰子油加入量从 0 ~ 10 g 增加时,其搭接剪切强度从 1.8 MPa 增加到 2.2 MPa。赵科等将大豆分离蛋白分别与聚乙烯醇和白乳胶复合制备多种大豆蛋白—聚乙烯醇、大豆蛋白—白乳胶复合胶黏剂,结果表明复合后胶黏剂防水性有较大提高。Schwarzkopf 等用豆粉和专用固化剂制备大豆蛋白基胶黏剂用于定向刨花板,结果表明豆粉与固化剂比例为 7 : 1 时制备刨花板干强度能达到标准要求。豆粉与专用固化剂比例为 1 : 1 时制备刨花板静曲强度和内结合强度达到最大值。

1.5 大豆蛋白基胶黏剂黏度

大豆蛋白基胶黏剂有黏度高的缺点,尤其在大豆蛋白质变性后。胶黏剂黏度决定施胶性能,大豆蛋白基胶黏剂可操作的黏度范围较大,根据不同底物以及底物性质,从 500 cP 到 75000 cP。一般来说,500 ~ 5000 cP 黏度的胶黏剂可用于胶接高吸收性底物,如纸张、软质纤维板、干木材散料等。5000 ~ 25000 cP 黏度的胶黏剂可用于胶接木材层压复合材料(热压和冷压均可),大于 50000 cP 黏度的胶黏剂可用于胶接单板层积材。影响大豆蛋白质黏度的因素有大豆蛋白质粒度、温度、pH 值、离子强度、浓度。

1. 大豆蛋白质粒度

影响蛋白质黏度性质的主要因素是分散的粒子直径,即粒度,其取决于蛋白质分子的内在特征,如摩尔质量、大小、体积、结构的不对称性、电荷以及变形的难易程度;影响膨胀、溶解度和围绕蛋白质分子的流体动力学,水化球面的蛋白质—溶剂相互作用;决定聚集体大小的蛋白质—蛋白质相互作用。

2. 温度

当温度在 80 ~ 90 °C 时,大豆蛋白质黏度随温度上升而增加,当温度大于 90 °C 时,黏度随温度上升而下降,其原因当温度超过 80 °C 时,大豆蛋白产

生析解和离析，同时大豆蛋白分子比容和分子轴也相应增大，致使大豆蛋白黏度增加。不同大豆蛋白质溶液 pH 值，对应不同的最高黏度出现温度，并且加热后大豆蛋白溶液冷却时，由于形成凝胶反应，使其黏度迅速增大。

3. pH 值

蛋白质结构在 pH 值为 6 ~ 8 时最稳定，在该 pH 值范围内的蛋白质黏度最高；当 pH 值超过 11 时，由于蛋白质的缔合被破坏，随着 pH 值升高蛋白质黏度急剧减小。

4. 离子强度

一定浓度下，提高离子强度可以增加蛋白质黏度；但超过该限定的离子强度，随着离子强度提高，蛋白质黏度下降。

5. 浓度

蛋白质黏度随其浓度的增加而增加，蛋白质种类不同，其黏度也有差异，大豆分离蛋白的黏度大于浓缩蛋白质大于豆粉，其根本的原因也是蛋白质含量不同。

大豆蛋白基胶黏剂在固体含量达到 25% 以上时，具有较高黏度，经过变性剂处理后其黏度可达到 150000 cP 以上，造成困难。可用于降低大豆蛋白基胶黏剂黏度的试剂主要有亚硫酸钠、蛋白酶、氯化钠等。亚硫酸盐还原剂可以剪切大豆蛋白质分子间或者分子内的二硫键，破坏蛋白质第 3 级结构，提高蛋白质分子表面疏水性，降低蛋白质黏度。蛋白质黏度和溶液离子强度有关，加入盐类则是通过调节溶液离子强度来降低蛋白质黏度。Kalapathy 等用 NaCl、 Na_2SO_4 和 Na_2SO_3 降低碱改性后大豆蛋白基胶黏剂的黏度，结果表明用 0.1 M 的 NaSO_3 可以使大豆蛋白中的二硫键降低 28%，随着加入量增加，胶黏剂黏度减小，但制备胶合板胶合强度也随之减小。蛋白酶通过破坏蛋白质第 1 级结构，把蛋白质分子多肽长链断成较小的肽链从而降低蛋白质黏度。常用蛋白酶类改性剂有胰蛋白酶、木瓜蛋白酶、尿素酶等。Kumar 等用胰蛋白酶、木瓜蛋白酶、糜蛋白酶、尿素酶改性大豆分离蛋白，结果表明这些酶能有效降低大豆蛋白基胶黏剂黏度，木瓜蛋白酶和尿素酶改性的大豆蛋白质相比未改性的胶接强度有一定提高。

1.6 影响大豆蛋白基胶黏剂胶接因素

大豆蛋白基胶黏剂的胶接性能与原料颗粒粒度、胶接底物表面性质、蛋白结构、pH 值有关，另外大豆蛋白基胶黏剂的胶接行为还与热压过程中的热压工艺参数相关，如热压温度、热压压力、时间、施胶量。

1. 颗粒粒度

大豆蛋白产品的颗粒粒度对制备大豆蛋白基胶黏剂的胶接性能有很大影响,用比表面积(cm^2/g)为单位衡量颗粒粒度比用目数更加合适,比表面积为 $3000 \sim 6000 \text{ cm}^2/\text{g}$ 的颗粒粒度被认为是制备胶黏剂的理想粒度,若用目数来衡量,至少97%的颗粒能通过325目的筛子。

2. 胶接底物表面性质

胶黏剂的胶接性能取决于被胶接底物的表面性能。如果被胶接表面太粗糙,可导致内聚破坏,即胶层断裂;如果胶接表面太光滑,可导致脱胶,胶结失效。胶黏剂分子与木材之间的胶接是机械结合(胶黏剂渗入木材表面空隙形成胶钉)和分子间作用力(范德华力和氢键)混合作用的结果。粗糙表面在压力下产生随机的、微小的类似“指接”的结构可提高胶合强度,而过于平滑的表面上类似“指接”的结构少,胶合强度低。Kalapathy等用改性大豆蛋白基胶黏剂胶接四种不同的木材单板,结果表明大豆蛋白基胶黏剂胶接枫木单板强度最高(280 N),其次是硬木胡桃木(135 N),最差的是软木杨木(71 N)和松木(0)。由于不同种类木材之间主要成分的化学构成差异很小,其胶结效果的不同取决于这些木材物理特性的不同,如木材表面的空隙多少和木材表面粗糙度大小等。另外木材含水率、抽提物含量对胶黏剂胶接性能也有较大影响。

3. 蛋白结构

大豆蛋白基胶黏剂胶接性能取决于蛋白质在水中的分散能力和极性与非极性基团与木材的相互作用。在蛋白结构中,主要的极性基团和大部分的非极性基团由于范德华力、氢键和憎水作用力使其被包裹在蛋白分子内部,因此,简单利用大豆蛋白和水混合制备的胶黏剂胶合强度和耐水性很低,必须利用化学改性打破蛋白质分子内部作用力,使蛋白分子解聚和分散。利用水解法或者调整蛋白体系的pH值到11以上可以有效展开和分散大豆蛋白分子,从而提高大豆蛋白基胶黏剂的胶接强度和耐水性。

4. 热压工艺参数

目前木材工业中人造板制造主要生产工艺为热压,其具有成型快、效率高和易操作等优点。热压工艺参数对制备人造板的性能有较大影响,这与胶黏剂固化行为有关。关于热压工艺参数对大豆蛋白基胶黏剂的胶接强度和耐水性的影响也有报道。Zhong等用大豆分离蛋白制备大豆蛋白基胶黏剂用于纸纤维板,研究了热压工艺对纸纤维板性能的影响,结果表明温度在 $25 \sim 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、热压压力在 $0.4 \sim 4\text{ MPa}$ 、热压时间在 $1 \sim 10\text{ min}$,制备纸纤维板剪切强度随工艺

参数的增加而增大。另外剪切强度还受大豆分离蛋白浓度影响，随浓度的升高纤维板剪切强度上升。

1.7 大豆蛋白产品

大豆蛋白产品有豆粉、脱脂豆粕、大豆浓缩蛋白、大豆分离蛋白 4 种。

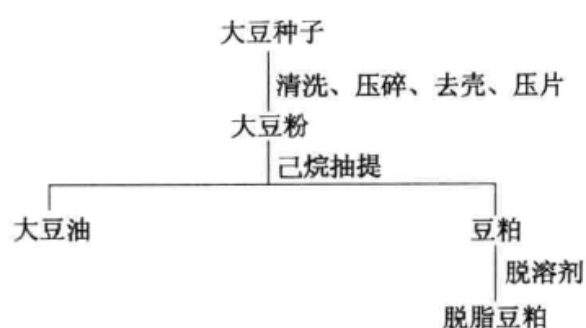


图 1-6 脱脂大豆豆粕的生产流程

Fig. 1-6 Flow diagram for the production of defatted soybean meal

大豆经过清洗、干燥、打碎、脱壳、压成薄片，用己烷浸出大豆油的几个过程后剩下含有少量己烷的豆粕（图 1-6），其为制备脱脂大豆豆粕、浓缩大豆蛋白、大豆分离蛋白的原料。

脱脂豆粕是用己烷为溶剂把豆粕中的脂肪酸和大豆油去掉，并且去除剩余在豆粕里的溶剂己烷后的产物（图 1-6）。脱脂豆粕中可溶性蛋白用氮溶指数（NSI）和蛋白分散指数（PDI）表示。这些指数分别表示了豆粕的氮含量和蛋白含量，也可以反映出生产过程中热处理使大豆蛋白变性的程度。脱脂豆粕的 PDI 指数范围在 10% ~ 19%。脱脂豆粕的尺寸可以从很粗的颗粒到各种目数的粉末。

图 1-7 为大豆浓缩蛋白的生产流程图。制备大豆浓缩蛋白主要有 3 种方法：①水浸渍提取法；②乙醇溶液浸渍提取法；③无机酸溶液浸渍提取法。前两种方法使蛋白质发生变性而不溶于水，在制备过程中没有酸化和中和的步骤，因此由前两种方法制备大豆浓缩蛋白的 PDI 较低，在 10% ~ 15%。第三种方法利用大豆球蛋白等电点使蛋白质沉降制备大豆浓缩蛋白，大豆球蛋白的等电点一般在 pH 值为 4.2 ~ 4.5，在这个 pH 值下，90% 的大豆蛋白不能溶解。

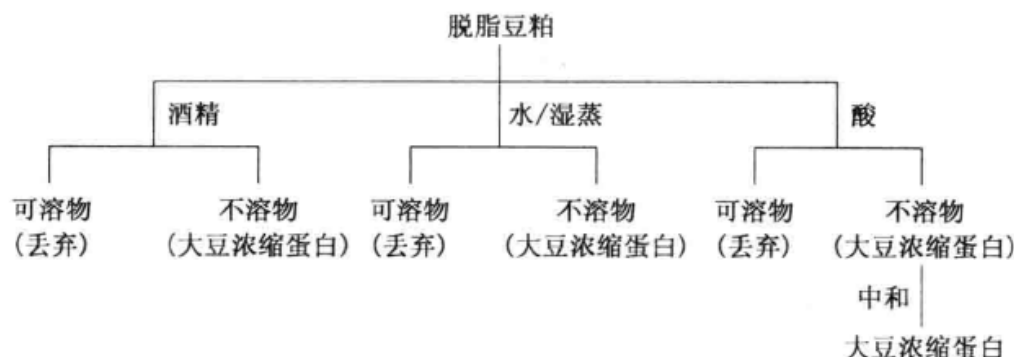


图 1-7 大豆浓缩蛋白的生产流程

Fig. 1-7 Flow diagram for the production of soy protein concentrate

因此用这种方法制备大豆浓缩蛋白具有较高的 PDI (60% ~ 70%)。

表 1-2 为不同大豆产品的组成, 与其他大豆产品相比, 大豆分离蛋白含有很高的可溶性蛋白, 因此大豆分离蛋白被用作高附加值添加剂。

表 1-2 不同大豆产品的组成

Table 1-2 Composition of different soy protein products

产 品	豆粕/(g · 100 g ⁻¹)	大豆浓缩蛋白/(g · 100 g ⁻¹)	大豆分离蛋白/(g · 100 g ⁻¹)
大豆蛋白	48	64	92
脂肪 (最小量)	0.3	0.3	0.5
水分 (最大量)	10	10	<5
粗纤维	3.0	4.5	<1
灰分	7	7	4
碳水化合物	31 ~ 32	14 ~ 15	—

工业用等电点法生产大豆分离蛋白的流程图如图 1-8 所示。片状的脱脂豆粕在搅拌下放入温水中, 用碱 (如氢氧化钠) 调节体系 pH 值为 7 ~ 8.5。用离心机将含有少部分可溶性碳水化合物的蛋白质溶液与不溶的碳水化合物和蛋白质分离。然后用盐酸将体系 pH 值调整到 4.2 ~ 4.5 把多余的糖类物质除去并沉淀蛋白质, 然后中和体系的酸, 对剩余蛋白质进行冷冻干燥得到大豆分离蛋白, 经分析其蛋白含量在 90% ~ 95%, PDI 指数为 80% ~ 90%。

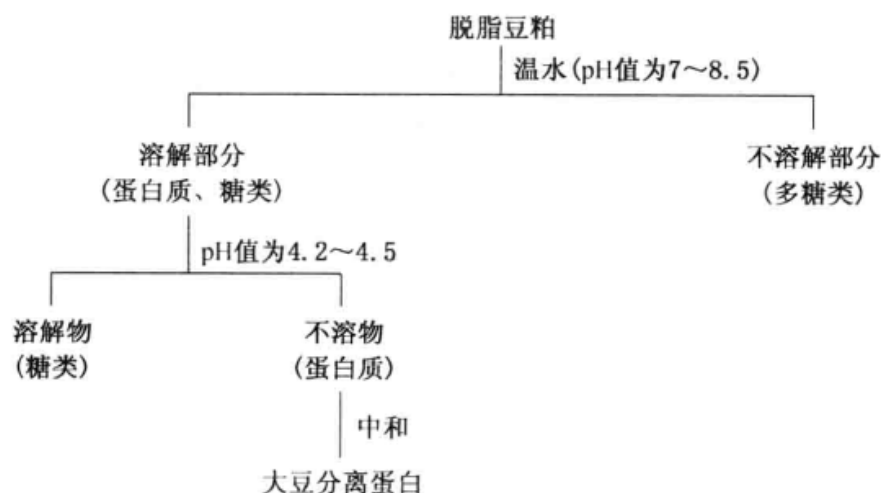


图 1-8 大豆分离蛋白的生产流程图

Fig. 1-8 Flow diagram for the production of soy protein isolate

1.8 胶接理论

胶接过程复杂,涉及物理和化学作用,胶接强度不仅取决于胶接表面特性和胶黏剂本身性质,而与胶接工艺有密切关系,并受外界环境应力制约,给胶接过程理论研究带来困难。因此现有理论不能完全说明材料化学结构和胶接特性的关系,胶黏剂、底物、胶接工艺不同,胶接理论也不同,至今没有一种胶接理论可以解释所有胶接现象。目前有机械结合理论、吸附理论、化学键理论、扩散理论、静电理论5种胶接理论得到广泛认可。

1. 机械结合理论

机械结合理论认为胶接力来源于胶黏剂渗入被胶接物表面空隙,固化后形成胶钉而产生的机械结合力,这种机械结合对多孔性胶接表面更明显,但不能解释非多孔性表面的胶接。

2. 吸附理论

吸附理论认为胶接力主要来源于胶黏剂和被胶接物分子间的范德华力。如果胶黏剂可以完全润湿被胶接物表面,分子间的范德华力可以产生很高的胶接强度。但物理吸附容易被破坏,大量实验证明,与大部分有机物相比,水对高能表面的吸附效果更加明显,如果胶黏剂和被胶接物之间只产生范德华力,其必会被环境中的水所破坏。

3. 化学键理论

化学键理论认为胶接力主要来源于胶黏剂和被胶接物间的界面发生化学反应产生的化学键,例如,硫化橡胶与镀铜金属的胶接,异氰酸酯对金属与橡胶的胶接,偶联剂在胶黏剂与被胶接底物之间的作用,均证明化学键的产生。化学键键能比分子间的作用能高,能提高胶接强度和胶接耐久性。但是化学键的形成并不普遍,必须满足一定化学条件才能产生。

4. 扩散理论

扩散理论认为,若被胶接底物也为高分子材料,胶黏剂与被胶接底物分子之间不仅是相互接触,而且存在分子链段的内部扩散和两聚合物界面上的分子链端部的互相扩散。在一定条件下,由于分子的布朗运动,两者在界面上发生扩散,互溶成一个过渡层,从而产生胶接。

5. 静电理论

静电理论认为胶接力主要来源于胶黏剂与被胶接物分子之间双电层的静电引力,但未被准确的实验数据所证明。

1.9 改性大豆蛋白基胶黏剂存在的问题

碱改性、表面活性剂改性、脲改性、酸改性、酰化改性、硅烷化改性、磷酸化改性等改性方法能使大豆蛋白质产生不同程度的空间结构破坏,大豆蛋白分子伸展并暴露疏水基团,提高大豆蛋白基胶黏剂耐水性。但这些改性方法对制备胶黏剂耐水性提高有一定限度,难以满足室内用人造板耐水要求和生产需要,并且改性后大豆蛋白基胶黏剂由于蛋白质分子的舒展黏度大幅度增加,造成施胶困难。

交联改性、接枝改性、复合改性和仿生学改性可以较好地提高大豆蛋白基胶黏剂耐水性,其制备胶黏剂成本高,接枝改性过程复杂,难以满足生产需要。

研究者大多以大豆分离蛋白为研究对象,使制备胶黏剂成本增加,近年来少数研究者用豆粉为基料通过改性手段制备大豆蛋白基胶黏剂,但由于各种原因制备的胶黏剂难以满足生产需要。Huang 和 Li 用豆粉、聚乙烯亚胺、马来酸酐和氢氧化钠制备大豆蛋白基胶黏剂,结果表明当豆粉、聚乙烯亚胺、马来酸酐的质量比为 7 : 1.0 : 0.32 时制备胶黏剂耐水性最好,在热压温度 150 ℃ 和热压时间 5 min 下制备胶合板可以满足 II 类板标准要求,但实验未对黏度进行测试,可能存在黏度过高,规模化生产困难的问题。Li 等用豆粉、尿素、硼酸、柠檬酸制备大豆蛋白基胶黏剂用于胶合板,结果表明胶黏剂耐水性有一定提高,制备胶合板不能达到美国 II 类板标准要求。Prasittisopin 和 Li 用大豆豆粉和一种专利保护的固化剂 CA 制备大豆蛋白基胶黏剂,制备刨花板静曲强度和内结合强度有较大提高,但该刨花板制备工艺复杂,并且无吸水膨胀率数据。

另外,广大研究者主要集中于对大豆蛋白基胶黏剂进行化学改性,提高其耐水性,而对大豆蛋白基胶黏剂改性机理和性能提高原因方面的研究欠缺,对大豆蛋白基胶黏剂固化和胶接机理研究不够深入,研究手段比较混乱,没有统一的理论指导。因此,大豆蛋白基胶黏剂成本高、黏度高、固体含量低、耐水性差、固化温度高等问题,以及其固化和胶合机理是当前需要解决的主要和关键性问题。

2 豆粕原料及大豆蛋白基胶黏剂合成与性能研究

大豆分离蛋白易溶解、改性效果明显、易分析,研究者大多以其为原料制备大豆蛋白基胶黏剂,但其有较大的缺点:①大豆分离蛋白蛋白含量高,在水中易膨胀,制备胶黏剂固体含量低、黏度高;②大豆分离蛋白为精炼蛋白,价格高,制备大豆蛋白基胶黏剂成本高,不利于实际应用。有研究者利用豆粉为原料制备大豆蛋白基胶黏剂,由于其中脂类物质含量高,对胶接不利,制备胶黏剂胶接强度低。

脱脂豆粕为提取大豆油脂的副产物,主要用于家畜和家禽的饲料;随着人们生活水平提高,对大豆油的需求越来越大,导致脱脂豆粕产量大量增长,超过实际需求。脱脂豆粕来源丰富、成本低廉、可再生、不依赖于石油工业,并且有适当的蛋白含量(43%~48%),是制备大豆蛋白基胶黏剂的理想原料。

本研究用脱脂豆粕为原料制备大豆蛋白基胶黏剂,制备杨木胶合板,研究了豆粕粒度、胶黏剂反应温度对大豆蛋白基胶黏剂的黏度和胶合板胶合强度的影响;制备氢氧化钠(NaOH)改性大豆蛋白基胶黏剂,研究了变性剂加入量对大豆蛋白基胶黏剂的黏度和胶合板胶合强度的影响,并用于纤维板,研究了热压工艺对纤维板的静曲强度和内结合强度的影响。

2.1 材料与方法

2.1.1 材料

原料与试剂见表2-1。

表2-1 原料与试剂

Table 2-1 Materials

原 料	级 别	生产厂家/产地
脱脂豆粕	蛋白含量为43%~45%	山东香驰粮油有限公司
氢氧化钠(NaOH)	分析纯	北京化学试剂公司
杨木单板	一级(含水率为8%)	河北省文安县

2.1.2 大豆蛋白基胶黏剂制备

(1) 豆粕粒度对胶黏剂性能影响测试：将不同粒度的豆粕 30 g 在 20 ℃ 下加入 70 g 水中搅拌 20 min 制得大豆蛋白基胶黏剂。

(2) 反应温度对胶黏剂性能影响测试：将 30 g 豆粕加入 70 g 水中，在不同温度下搅拌 20 min 制得大豆蛋白基胶黏剂。

(3) pH 值对胶黏剂性能影响测试：在最佳粒度和反应温度条件下，将 30 g 豆粕加入 70 g 水中搅拌 20 min，用 40% 的 NaOH 溶液调至不同 pH 值制得 NaOH 改性大豆蛋白基胶黏剂。

2.1.3 胶合板、纤维板制备与测试

1. 胶合板制备

将胶黏剂均匀地涂在含水率 $(8 \pm 2)\%$ 、厚度 1.5 mm 的杨木单板上，第 2、3 层单板单面涂胶，三层单板纵横交错组坯，1.0 MPa 冷压 15 min 后热压成型，制备尺寸为 400 mm × 400 mm × 4.5 mm 三层胶合板，热压工艺参数如下：单面施胶量为 180 g/m^2 ，热压温度 150 ℃，热压时间 60 s/mm，热压压力 1.0 MPa。热压后的胶合板放置于温度 $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$ 、湿度 $(65 \pm 2)\%$ 的通风环境下 24 h 后进行胶合强度的测定。

2. 胶合板胶合强度测试

参照国家标准《人造板及饰面人造板理化性能试验方法》(GB/T 17657—1999) 中 II 类胶合板标准测试。测试胶合板试样为 12 块。

3. 纤维板制备

(1) 热压工艺参数正交试验设计。作为一种研究多因素多水平的设计方法，正交试验设计可以通过对均匀分布的试验点进行试验而反映出各个因素和水平对结果影响的大小和趋势，从而得出最佳工艺，并且通过方差分析确定因素影响效果的显著性。在实际应用中正交试验设计方法可以在正确反应试验情况的条件下，大幅度减少试验数量，提高试验效率。

本章试验采用 $L_9(3^4)$ 正交试验设计研究热压工艺参数对 NaOH 改性大豆蛋白基胶黏剂制备纤维板性能的影响，各因素和水平见表 2-2，其取值范围参考脲醛树脂胶黏剂制备纤维板的热压工艺参数和相关文献报道。

(2) 纤维板制备。将购自克诺森华有限公司的含水率为 8% 的纤维放入拌胶机，将大豆蛋白胶黏剂稀释为固体含量 15%，采用喷雾式施胶，将施胶后纤维在 70 ℃ 干燥至指定含水率，手工铺装成幅面为 400 mm × 400 mm 的板坯，1.0 MPa 压力下预压 15 min 后热压成 9 mm 厚的纤维板，采用厚度规控制厚度，设计热压工艺曲线如图 2-1 所示。制备的纤维板放置 24 h 后进行性能测试。

表 2-2 $L_9(3^4)$ 正交试验设计Table 2-2 The $L_9(3^4)$ orthogonal experimental design

水 平	热压温度/℃	热压时间/(s · mm ⁻¹)	含水率 ^① /%	施胶量 ^② /%
1	150	25	12	10
2	165	40	14	12
3	180	55	16	14

注：①施胶后铺装前纤维的含水率。

②施胶量为胶黏剂用量占干纤维质量的比例。

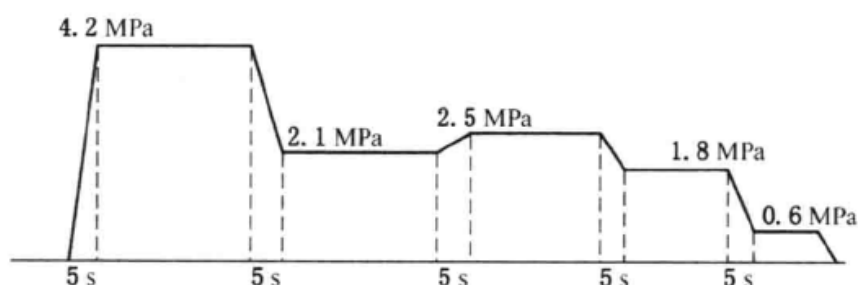


图 2-1 热压曲线

Fig. 2-1 Hot pressing cycle

4. 纤维板性能测试

纤维板静曲强度 (MOR) 和内结合强度 (IB) 测试参照国家标准《人造板及饰面人造板理化性能试验方法》(GB/T 17657—1999) 进行测定。

2.1.4 黏度测定

黏度测定采用美国布氏 DV-Ⅱ 型黏度计, 使用 1 号转子, 转速为 1 rpm, 温度为 20 ℃, 5 min 内自动测取 150 次数据, 取平均值。

2.2 结果与讨论

2.2.1 豆粕粒度

图 2-2 所示为豆粕粒度对胶黏剂黏度和胶合板胶合强度的影响。随着豆粕粒度的减小, 胶黏剂黏度减小, 当豆粕粒度为 100 目和 150 目时, 胶黏剂黏度分别为 151240 cP 和 102785 cP, 黏度高, 胶黏剂无流动性, 甚至难以搅拌, 在单板施胶过程中发现制备胶黏剂易起球, 难以均匀施胶。当粒度为 200 目, 胶黏剂黏度为 78912 cP, 较 150 目粒度的胶黏剂黏度降低 23%, 胶黏剂流动性增加, 较易施胶。当粒度为 250 目时, 制备胶黏剂黏度较粒度为 200 目黏度降低约 49%, 为 40420 cP, 胶黏剂流动性进一步增加, 可均匀施胶。豆粕粒

度越小，比表面积越大，在水中分散的颗粒越小，相互运动时颗粒间的摩擦力越小，黏度越低；另外豆粕粒度增加有利于蛋白溶解度增加，进一步降低胶黏剂黏度。

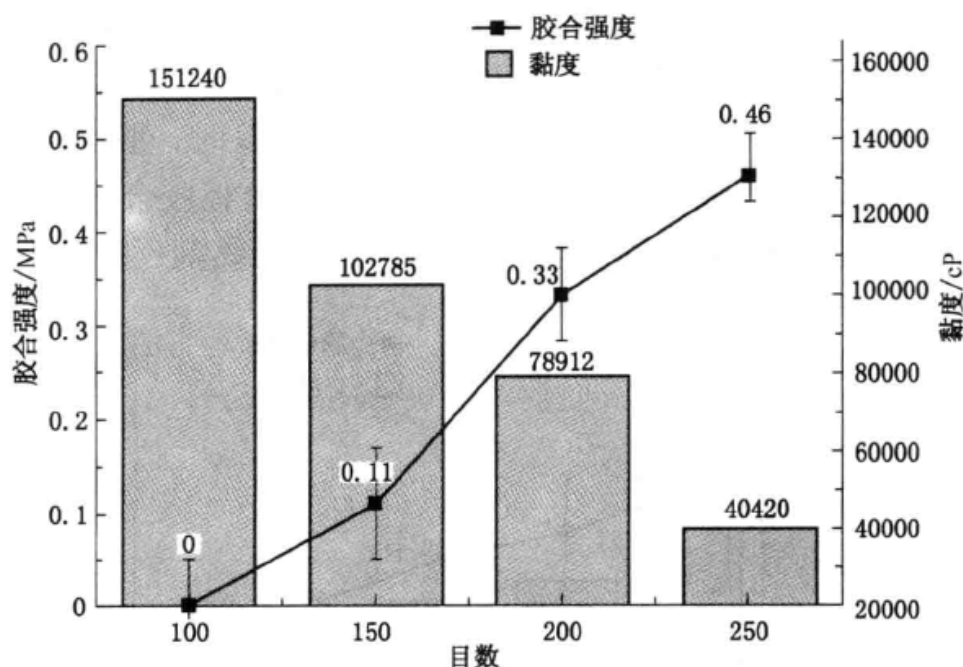


图 2-2 豆粕粒度对胶黏剂黏度和胶合板胶合强度影响

Fig. 2-2 Effects of soybean meal particle size on the adhesive viscosity and bonding strength of plywood bonded by the soybean meal adhesive

随豆粕粒度减小，制备胶合板胶合强度增加，在粒度为 250 目时，制备胶合板胶合强度到达最高的 0.46 MPa。其原因为伴随粒度减小，胶黏剂流动性增加，胶黏剂在热压过程中分布越均匀，使胶黏剂和木材的接触面积增加，从而使胶合板胶合强度增加。另外粒度越小，越有利于胶黏剂在热压过程中与木材表面形成机械结合，进一步增加胶合板胶合强度。更小的豆粕粒度在本研究中没有进行试验，原因是加工困难、消耗能量大、原料产率低造成成本大幅上升；另外超细加工产生大量热量，可使大豆蛋白在加工过程中发生不可逆变性，影响大豆蛋白的胶接性能。因此，选取豆粕粒度为 250 目级别进行下一步试验。

2.2.2 胶黏剂反应温度

图 2-3 所示为大豆蛋白基胶黏剂反应温度对胶黏剂黏度和胶合板胶合强度的影响。随反应温度升高，胶黏剂黏度和胶合板胶合强度下降，但幅度较小。当反应温度升高到 60 ℃ 时，胶黏剂黏度为 39221 cP，较 10 ℃ (41022 cP) 时黏度下降 4.4%，其原因是温度升高，胶黏剂分子运动速率增大，分子间相

对滑动比较容易；同时分子间的距离增大，分子间的相互作用力减小，导致黏度降低。蛋白质的主要组成成分 7S 球蛋白变性温度为 70 ℃，在本试验设计中，没有达到蛋白质的变性温度，蛋白质复杂的 4 级结构，对温度上升有一定适应能力，疏水性基团仍然被包裹在蛋白质内部，但反应温度的上升可使部分在蛋白质分子内部的亲水性基团外露，增加了其表面亲水性基团数量，导致胶合板胶合强度有所下降。在胶黏剂反应温度为 60 ℃ 时，胶合板胶合强度为 0.37 MPa，较反应温度为 10 ℃ 时 (0.48 MPa)，胶合板胶合强度下降约 23%。综合胶黏剂黏度和胶合板胶合强度测试结果，选择胶黏剂反应温度为 20 ℃。

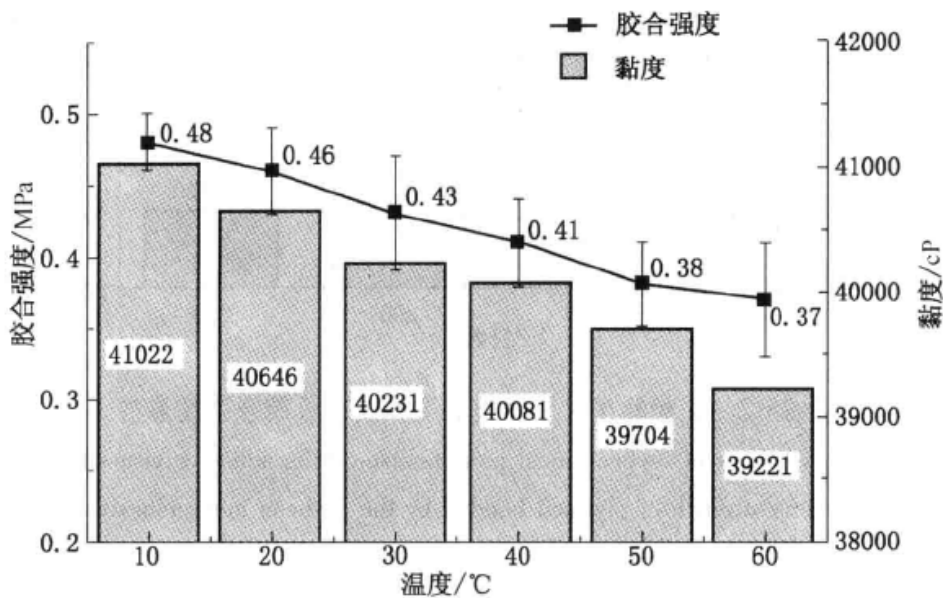


图 2-3 胶黏剂反应温度对胶黏剂黏度和胶合板胶合强度影响

Fig. 2-3 Effects of process temperature on the adhesive viscosity and bonding strength of plywood bonded by soybean meal adhesive

2.2.3 胶黏剂体系 pH 值

图 2-4 所示为大豆蛋白基胶黏剂体系 pH 值对胶黏剂黏度和胶合板胶合强度影响。用 40% 的 NaOH 溶液对大豆蛋白质进行变性处理，制备改性大豆蛋白基胶黏剂。随着体系 pH 值升高，胶黏剂黏度和制备胶合板胶合强度先上升后下降，在 pH 值为 9 时达到最大值。NaOH 和产生的离子环境可以破坏大豆蛋白质内部分子间作用力，随 pH 值升高，维系大豆蛋白质第 2、3、4 级结构的作用力被破坏，第 4 级结构的破坏使大豆球蛋白解聚为若干亚基结构多肽链，第 2 和 3 级结构破坏使多肽链由卷曲状态变伸展，包裹在大豆蛋白质内部的大量疏水性基团和小部分亲水性基团外露，蛋白质分子膨胀，分子间的作用力增大，分子相互移动受限制，表现为黏度增加。随着 pH 值进一步增大，蛋

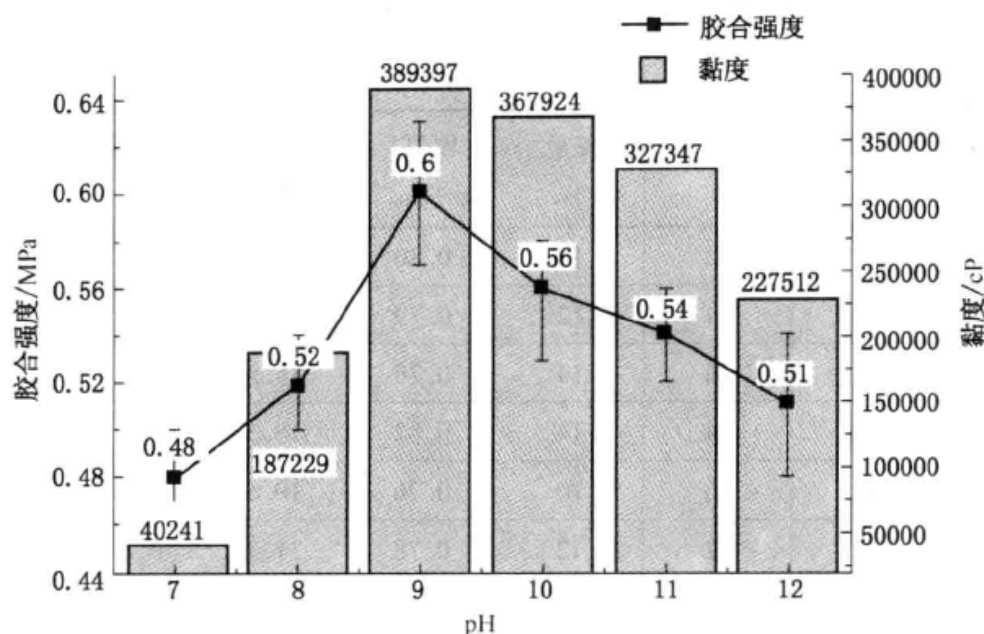


图 2-4 大豆蛋白基胶黏剂体系 pH 值对胶黏剂黏度和胶合板胶合强度影响

Fig. 2-4 Effects of pH on the adhesive viscosity and bonding strength of plywood bonded by soybean meal adhesive

白质的第 2、3 级结构逐渐减少，当 pH 值大于 11 后，蛋白质的第 1 级结构多肽链开始降解，多肽长链在 NaOH 的作用下断成相对分子量较小的短链，增加了胶黏剂中的可溶解性分子，使胶黏剂黏度急剧下降。大豆蛋白质对木材的胶接作用主要是因为蛋白中含有一些极性基团，如—OH、—COOH 等和非极性基团，这些基团与木材之间通过分子间作用力相互作用，例如取向力、诱导力、色散力和氢键等，这些作用力是大豆蛋白质胶接力的主要来源。大豆蛋白质变性以后，其有序的第 2 级结构向无序方向转变，使蛋白质分子比表面积增大，大豆蛋白分子内部极性和非极性基团与木材接触的有效面积增大，从而相互作用提高，从宏观上表现为制备胶合板胶合强度增加。但维系一定量有序的第 2 级结构是蛋白质起黏接作用的基础，有序第 2 级结构大量减少反而会引起大豆蛋白的胶接性能降低，因此，具有适量的有序第 2 级结构和适量的无序第 2 级结构的蛋白质分子，其胶接性能达到最大值。这与 Huang 和 Sun 的研究结果相符。因此，较佳的大豆蛋白基胶黏剂体系 pH 值为 9。

2.2.4 热压工艺对 NaOH 改性大豆蛋白基胶黏剂制备纤维板性能影响

综合 2.2.1、2.2.2 和 2.2.3 的试验结果，制备 NaOH 改性大豆蛋白基胶黏剂的基本参数如下：豆粕粒度为 250 目，反应温度为 20 ℃，pH 值为 9。用此胶黏剂制备纤维板。利用正交试验设计研究热压工艺对纤维板静曲强度和内结合强度影响，结果见表 2-3。

表 2-3 L₉(3⁴) 正交设计试验及结果

Table 2-3 L₉(3⁴) Orthogonal test design and results

序号	热压温度/ ℃	热压时间/ (s · mm ⁻¹)	含水率 ^① / %	施胶量 ^② / %	密度/ (g · cm ⁻³)	静曲强度/ MPa	标准偏 差 ^③	内结合强 度/MPa	标准偏 差 ^③
1	150	25	12	10	0.80	9.2	0.5	0.11	0.05
2	150	40	14	12	0.79	13.2	0.4	0.27	0.03
3	150	55	16	14	0.78	15.5	0.6	0.34	0.04
4	165	25	14	14	0.82	18.3	0.4	0.41	0.04
5	165	40	16	10	0.76	10.5	0.5	0.22	0.03
6	165	55	12	12	0.78	11.1	0.8	0.36	0.05
7	180	25	16	12	0.78	24.6	0.6	0.61	0.04
8	180	40	12	14	0.81	23.4	0.7	0.57	0.03
9	180	55	14	10	0.79	18.2	0.6	0.45	0.04

注：①含水率为施胶后铺装前的纤维含水率。

②施胶量为胶黏剂用量占干纤维质量的比例。

③标准偏差为测量平行 6 个试样所得。

纤维板密度对静曲强度有很大影响，密度越大，静曲强度越大，因此为避免纤维板密度对静曲强度造成误差影响，在实验中应严格控制纤维板密度，各因素水平下纤维板的平均密度见表 2-4。

表 2-4 各因素水平下纤维板的平均密度

Table 2-4 Average density of products on the factors and levels

热压温度/ ℃	平均密度/ (g · cm ⁻³)	热压时间/ (s · mm ⁻¹)	平均密度/ (g · cm ⁻³)	含水率 ^① / %	平均密度/ (g · cm ⁻³)	施胶量 ^② / %	平均密度/ (g · cm ⁻³)
150	0.790	25	0.800	12	0.796	10	0.783
165	0.786	40	0.787	14	0.800	12	0.783
180	0.793	55	0.783	16	0.773	14	0.803

注：①施胶后铺装前纤维含水率。

②施胶量为胶黏剂用量占干纤维质量的比例。

1. 各因素对纤维板静曲强度的影响

如图 2-5 所示，在各因素水平范围内，纤维板静曲强度与热压温度、干

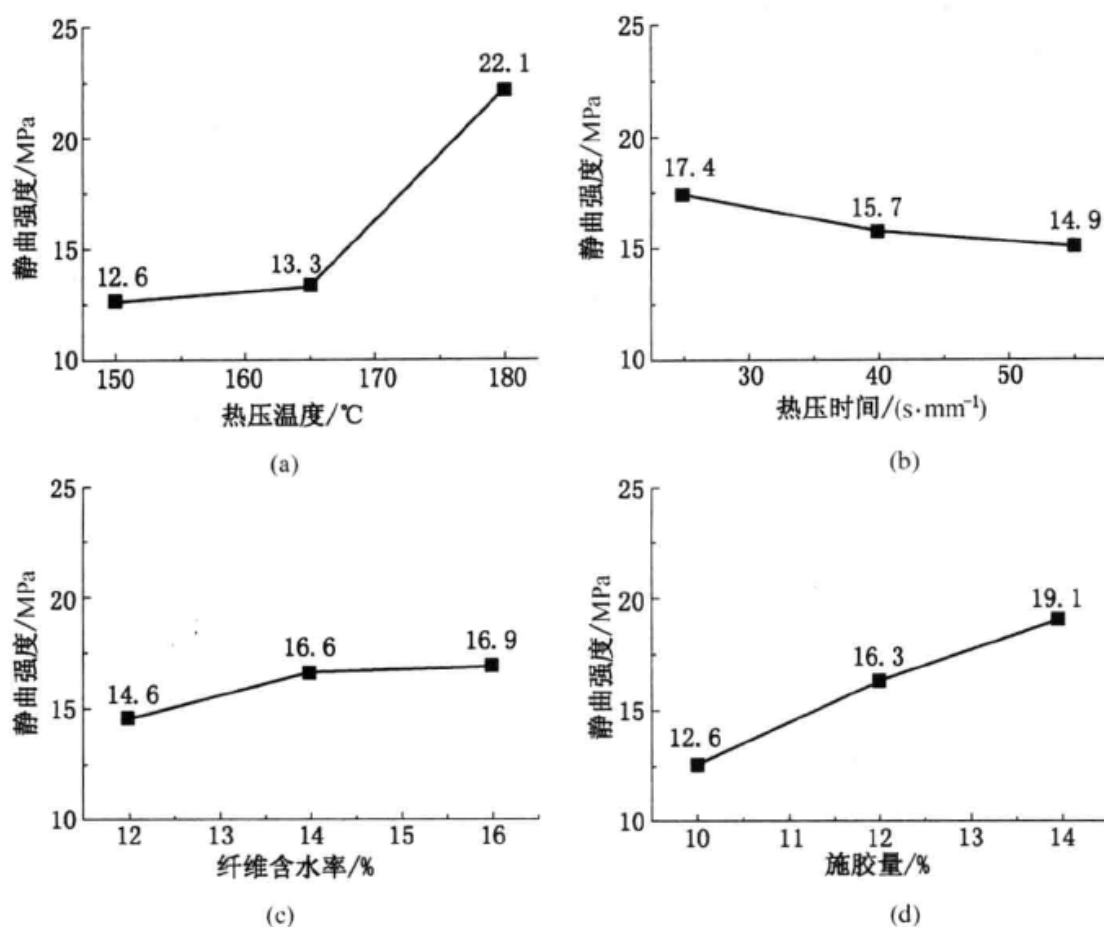


图 2-5 热压工艺参数对纤维板静曲强度的影响

Fig. 2-5 Effects of processing parameters on MOR

燥后纤维含水率、纤维板施胶量正相关，与热压时间负相关。

(1) 热压温度曲线表明：随着热压温度（150 ~ 180 °C）升高，纤维板静曲强度增加（图 2-5a）。原因是热压温度越高，板坯受热越快，传热越均匀，胶黏剂固化越完全。但实验中发现如果热压温度高于 180 °C，板坯表面容易碳化，增加板坯预固化层造成原材料浪费，因此在本实验中，高于 180 °C 的热压温度没有进行实验。制备纤维板在 150 °C 和 165 °C 热压温度下由于胶黏剂固化不完全，其静曲强度较低，分别为 12.6 MPa 和 13.3 MPa，低于国家标准《中密度纤维板》（GB/T 11718—2009）对纤维板静曲强度的要求（23 MPa）。当热压温度提高到 180 °C 时，纤维板的静曲强度明显增加，为 22.1 MPa，提高约 66%。

(2) 一般来说，延长热压时间有利于胶黏剂固化，从而使纤维板静曲强度增加，但图中热压时间曲线表明：随着热压时间延长，纤维板静曲强度降低（图 2-5b）。其原因有两点：第一，通过观察热压过程中水分排出的情况推

测,胶黏剂固化后胶层较脲醛树脂有一定透气性,有利于热压过程中水蒸气排出,固化过程较快,热压时间的延长对制备纤维板力学性能影响不大。第二,从平均密度分布上来看(表2-4),由于纤维板制备过程中的密度误差,在热压时间的3个水平上平均密度分布为 0.800 g/cm^3 、 0.787 g/cm^3 、 0.783 g/cm^3 ,而密度与静曲强度正相关,从而导致纤维板静曲强度降低。

(3) 纤维含水率曲线表明较高含水率有利于提高纤维板静曲强度,增加纤维含水率在一定程度上可降低胶黏剂在纤维干燥时的预固化(图2-5c)。另外,板坯中热量传递是通过水分来完成的,因此增加纤维含水率对提高静曲强度有一定作用。但是,高于17%的纤维含水率可导致热压时板坯内部蒸汽压力过大且难以排出,产品出现“鼓泡”现象。含水率在14%~16%时,静曲强度增幅降低主要是因为纤维板平均密度(表2-4)在16%时降低所致。

(4) 施胶量曲线表明,随着施胶量增加,纤维板静曲强度增加。由表2-5可见,大豆蛋白平均分子量比脲醛树脂平均分子量(约10000)大,因此,大豆蛋白基胶黏剂需要较大的施胶量,随着施胶量增大,纤维在单位面积上获得的胶黏剂分子量增加,纤维间的胶接越好,宏观上表现为纤维板静曲强度越大。在施胶量为14%时,纤维板静曲强度增长与该条件下纤维板平均密度的增加有关(表2-4)。

表2-5 大豆球蛋白组成
Table 2-5 Component of soybean globulin

蛋白组成	含量/%	相对分子量/ 10^3
2S	22	8~21.5
7S	36	110~210
11S	31	35~350
15S	11	600

各因素对纤维板静曲强度的影响顺序为热压温度>施胶量>热压时间>含水率,并且通过方差分析($\alpha=0.05$)表明:150~180℃的热压温度对纤维板静曲强度有显著影响,其他各因素在所选水平范围内无显著影响。

2. 各因素对纤维板内结合强度的影响

如图2-6所示,在各因素的水平范围内,纤维板内结合强度与热压温度和施胶量正相关,热压时间和纤维含水率对内结合强度影响较小。

(1) 热压温度曲线表明,纤维板内结合强度随热压温度升高而增大

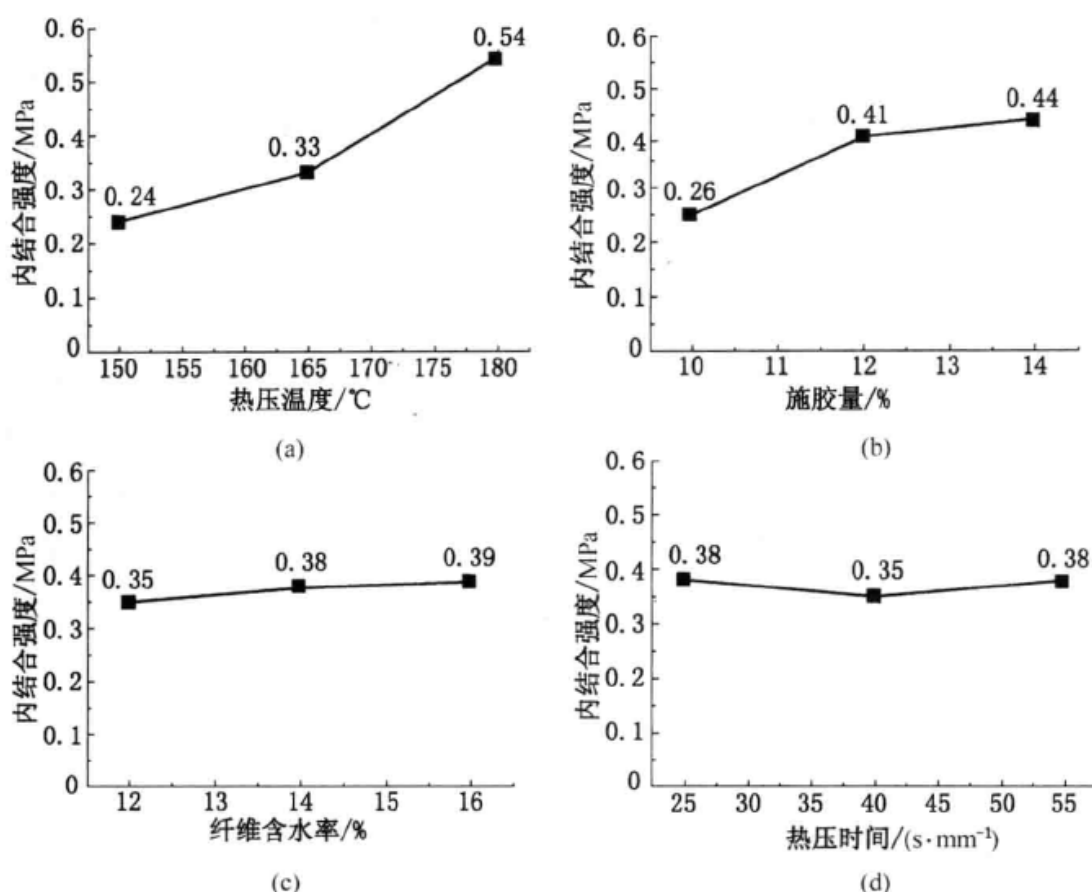


图 2-6 热压工艺参数对纤维板内结合强度的影响

Fig. 2-6 Effects of processing parameters on internal bond strength of the plywood

(图 2-6a)。纤维板内结合强度与胶黏剂固化有关，温度越高，板坯传热越快，纤维板芯层达到胶黏剂固化的温度越快，胶黏剂固化越完全，纤维板内结合强度越大。在 150 °C 和 165 °C 的热压温度下制备纤维板内结合强度分别为 0.24 MPa 和 0.33 MPa，当热压温度升至 180 °C 时，制备纤维板内结合强度比温度为 165 °C 时提高约 63%，为 0.54 MPa。

(2) 施胶量曲线表明纤维板内结合强度随施胶量增大而增加（图 2-6b）。NaOH 改性大豆蛋白基胶黏剂平均分子量较大，增加施胶量，纤维单位面积上胶黏剂分子增多，纤维之间胶接越好，纤维板内结合强度越高。施胶量从 10% 提高到 14%，纤维板内结合强度提高约 70%。

(3) 纤维含水率曲线表明含水率在 12%~16% 时对纤维板内结合强度影响较小（图 2-6c），但较高的含水率有利于热量的传递和均匀分布，有利于胶黏剂固化完全，提高纤维板内结合强度。

(4) 热压时间曲线表明从 25 s/mm 到 55 s/mm 的热压时间对纤维板内结合强度的影响较小（图 2-6d）。

各因素对纤维板内结合强度的影响顺序为热压温度>施胶量>含水率>热压时间,通过方差分析($\alpha=0.05$)可得:热压温度和施胶量对纤维板内结合强度有显著影响,含水率和热压时间对纤维板内结合强度没有显著影响。

3. 优化工艺及结果

根据上述分析,180℃的热压温度下,NaOH改性大豆蛋白基胶黏剂固化较完全,水分对NaOH改性大豆蛋白基胶黏剂固化过程也有一定作用。为平衡纤维板性能和节约能源,得出NaOH改性大豆蛋白基胶黏剂应用于纤维板优化生产工艺如下:热压温度为180℃,热压时间为25 s/mm,含水率为16%,施胶量为14%。在此工艺条件下制备纤维板静曲强度为29.02 MPa,内结合强度为0.74 MPa,满足国家标准要求(静曲强度为23 MPa,优等品内结合强度为0.65 MPa),并且该数据与施胶量8%的普通脲醛树脂胶黏剂制备的纤维板相当[实验室经验值:静曲强度为 (26 ± 2) MPa,内结合强度为 (0.6 ± 0.1) MPa]。

2.3 小结

(1) 胶黏剂黏度随豆粕粒度减小和反应温度增加而减小,随体系pH值增大先增加后减小,在pH值为9时达到最大。胶合板胶合强度随豆粕粒度增加而增加,随反应温度增加而减小;随体系pH值增大先增加后减小,在pH值为9时达到最大值。

(2) NaOH改性大豆蛋白基胶黏剂最佳合成工艺为粒度250目、反应温度20℃,pH值等于9。

(3) 热压温度对NaOH改性大豆蛋白基胶黏剂制备纤维板静曲强度和内结合强度有显著影响,成正比。施胶量对纤维板内结合强度有显著影响,成正比,对静曲强度无显著影响。

(4) 优化热压工艺为热压温度180℃、热压时间25 s/mm、纤维含水率16%、施胶量14%,此工艺下制备纤维板静曲强度29.02 MPa、内结合强度0.74 MPa,满足国家标准要求。

3 三聚氰胺—尿素—甲醛 (MUF) 树脂 增强改性大豆蛋白基胶黏剂

第二章研究表明通过破坏大豆蛋白结构,暴露分子侧链上非极性基团产生疏水作用对大豆蛋白基胶黏剂耐水胶接性能提高有限,制备胶合板难以满足Ⅱ类板标准要求,并且胶黏剂热压温度高(180℃)。因此,需要在大豆蛋白分子链展开的基础上,加入一些具有反应活性的增强剂与大豆蛋白分子交联,提高胶黏剂耐水胶接性能。

MUF树脂中有大量的 $-\text{CH}_2-\text{OH}$ 、 $-\text{C}_3\text{N}_3-\text{CH}_2-\text{OH}$ 等活性基团,理论上可与蛋白质分子主链上的 $-\text{NH}-\text{CO}-$ 、 $-\text{HN}_2$ 基团和侧链上R基结构反应,如 $-\text{CH}_2\text{OH}$ (丝氨酸、络氨酸)、 $-\text{NH}_2$ (赖氨酸、精氨酸、天冬酰胺、谷氨酰胺)、 $-\text{CN}-$ (精氨酸),增加胶黏剂体系的交联密度,提高耐水胶接性能。近年来,用三聚氰胺—尿素—甲醛树脂增强大豆蛋白基胶黏剂的研究几乎没有报道,仅有少量文献报道在脲醛树脂中加入大豆蛋白产品的研究,但效果不显著。例如Lorenz等把大豆分离蛋白和豆粉以1.5%~50%混入脲醛树脂胶黏剂制备胶合板,结果表明当加入大豆蛋白超过脲醛树脂的30%时,影响脲醛树脂胶接强度,并且加入大豆蛋白不能降低胶合板甲醛释放量。

本章利用自制超低摩尔比的三聚氰胺—尿素—甲醛树脂增强改性大豆蛋白基胶黏剂,制备3层杨木胶合板,研究了胶黏剂各组分以及热压工艺参数对胶合板胶合强度和甲醛释放量的影响,并对胶黏剂的黏度、固体含量、热行为、功能基团变化进行了表征。

3.1 材料与方法

3.1.1 材料

原料与试剂见表3-1。

3.1.2 三聚氰胺—尿素—甲醛 (MUF) 树脂制备

MUF树脂合成过程中,当反应条件为弱碱性或中性时,尿素与甲醛之间反应以加成反应为主,生成羟甲基脲(主要为1,2-羟甲基脲),如图3-1所示。

表 3-1 原料与试剂

Table 3-1 Materials

原料名称	级别	纯度/%	生产厂家
豆粕	工业级	43	山东香驰粮油有限公司
氢氧化钠	分析纯	96	天津化学药品有限公司
聚乙二醇 400	分析纯	100	天津化学药品有限公司
三聚氰胺	分析纯	99	北京化学试剂有限公司
尿素	分析纯	98	天津化学药品有限公司
甲醛	分析纯	37	广东汕头市西陇化工厂
杨木单板	一级	—	河北省文安县

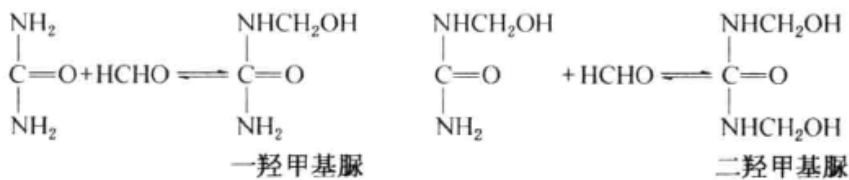


图 3-1 甲醛与尿素加成反应

Fig. 3-1 Addition reaction between formaldehyde and urea

加入的三聚氰胺先与甲醛发生加成反应生成羟甲基三聚氰胺（主要为 1-3 羟甲基三聚氰胺），如图 3-2 所示，而后生成的羟甲基三聚氰胺与羟甲基脲之间发生共缩聚反应。

当在酸性条件下时，羟甲基脲与羟甲基三聚氰胺反应缓慢，但其与三聚氰胺的缩合反应较快，其反应如图 3-3 所示。

前两个步骤生成的羟甲基三聚氰胺与羟甲基脲进一步缩聚，形成 MUF 树

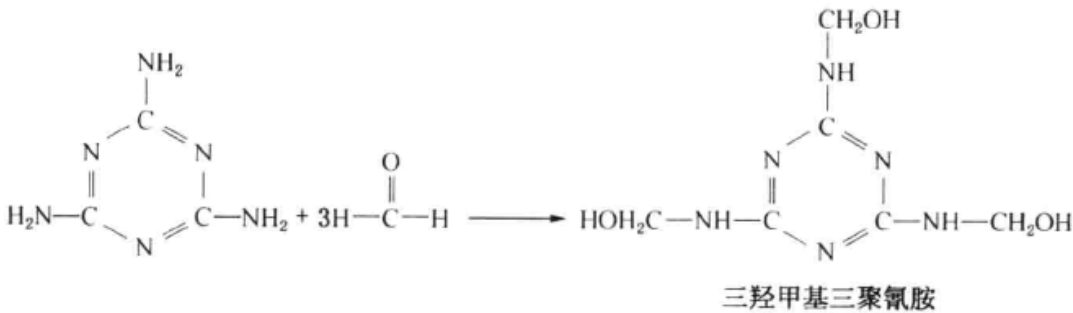


图 3-2 甲醛和三聚氰胺的加成反应

Fig. 3-2 Addition reaction between formaldehyde and melamine

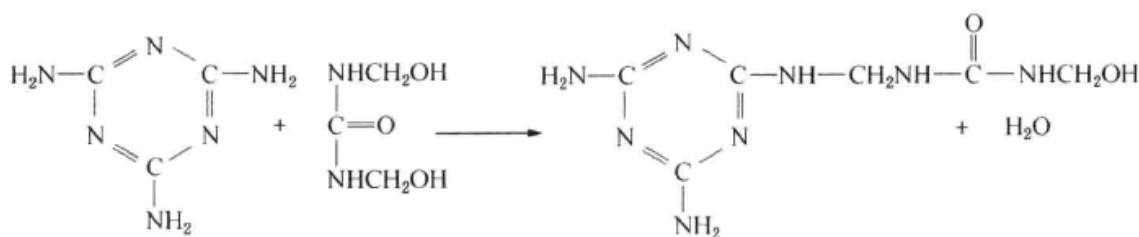


图 3-3 三聚氰胺与二羟甲基脲缩合反应

Fig. 3-3 Condensation reaction between melamine and dimethylol urea

脂,如图 3-4 所示。

在 MUF 树脂的固化过程中,通过树脂分子上的羟甲基基团之间和羟甲基与亚氨基之间的反应,分子间以—CH₂—、—CH₂—O—CH₂—、—C—N—等化学键连接,形成网状结构的高分子不溶物。

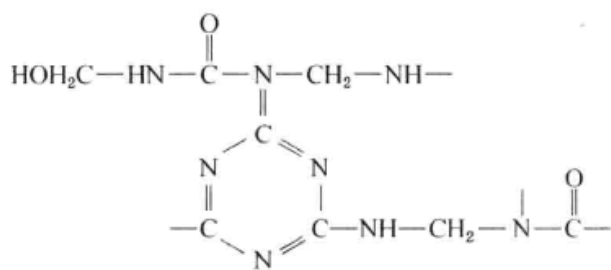


图 3-4 MUF 树脂结构

Fig. 3-4 Structure of MUF resin

在 MUF 树脂制备中,甲醛与三聚氰胺和尿素的摩尔比很重要,决定了胶黏剂的性能,随着摩尔比降低,制备胶合板胶合强度和甲醛释放量降低。用于木材行业的 MUF 树脂摩尔比在 1.0~1.5,实验证明,小于 1.0 摩尔比的 MUF 树脂由于固化时不能产生足够的交联,其制备胶合板胶合强度低,难以达到 II 类胶合板标准要求。

为降低制备胶合板的甲醛释放量,本实验合成摩尔比为 0.9 的 MUF 树脂作为增强剂用于增强大豆蛋白基胶黏剂。合成步骤如下:将甲醛溶液倒入三口瓶,用 30% 的 NaOH 溶液调节 pH 值为 8.0,加入第一批尿素和三聚氰胺,在 30 min 内使混合液从 60℃ 升至 (90±2)℃,在 (90±2)℃ 保温 1 h,后用 30% 的甲酸溶液调节混合液 pH 值为 4.8 缩聚至浑浊点,加入第二批尿素和三聚氰胺,在 85℃ 保温 30 min,加入第三批尿素和三聚氰胺,在 80℃ 保温 30 min,加入第四批尿素和三聚氰胺,保温 30 min 后降至室温,调节 pH 值为 9.0~9.5 出料。甲醛、三聚氰胺、尿素摩尔比为 1:0.3:0.8。三聚氰胺和尿素分四次加入,质量比为 5:2:2:3。制备的 MUF 树脂基本参数见表 3-2。

3.1.3 大豆蛋白基胶黏剂制备

(1) 将 30 g 豆粕(250 目)在室温下加入 70 g 水中搅拌 20 min 制得大豆蛋白基胶黏剂(胶黏剂 A)。

表3-2 MUF 树脂基本参数

Table 3-2 Basic parameters of MUF resin

名 称	固体含量/%	黏度/cP	外 观	适用期/天
MUF 树脂	56	900	乳白色液体	30

(2) 将胶黏剂 A 用 40% 的 NaOH 溶液调节 pH 值为 9.0 制得大豆蛋白/NaOH 胶黏剂 (胶黏剂 B)。

(3) 在 100 g 胶黏剂 B 中加入 10 g PEG, 室温下搅拌 20 min 制得大豆蛋白/NaOH/PEG 胶黏剂 (胶黏剂 C)。

(4) 在 70 g 胶黏剂 C 中加入 30 g MUF 树脂制得大豆蛋白/NaOH/PEG/MUF 胶黏剂 (胶黏剂 D, 即 MUF 树脂增强改性大豆蛋白基胶黏剂)。

(5) 单独使用 MUF 树脂 (胶黏剂 E)。

3.1.4 胶合板制备与测试

(1) 胶合板制备: 同 2.1.4。

(2) 胶合强度测试: 热压温度为 140 °C, 其他同 2.1.4。

(3) 甲醛释放量测试: 胶合板甲醛释放量的测定参照国家标准《人造板及饰面人造板理化性能试验方法》(GB/T 17657—1999) 干燥器法进行测试。待测胶合板置于室温通风环境中平衡 20 天后进行测试, 最终数据为 3 张平行胶合板测量值的平均值。

3.1.5 胶黏剂性能测定

1. 固体含量

胶黏剂固体含量测定参照国家标准《木材胶黏剂及其树脂检验方法》(GB/T 14074.5—2006) 称重法进行测定。最终数据为三组平行试验的平均值。

2. 黏度

同 2.1.5。

3.1.6 仪器分析

1. 差示扫描量热仪 (DSC) 测试

胶黏剂热行为测试使用美国 TA 公司的差示扫描量热仪 DSC-Q200。将 5 g 左右的胶黏剂样品放置于直径 5 cm 的蒸发皿中, 放入冷冻干燥器中 -60 °C 冷冻 30 min, 抽真空 24 h, 然后放入装有五氧化二磷的干燥器备用。

取 5~10 mg 样品放入 DSC 样品池中。升温至 60 °C 后保温 30 min 后降至室温除去样品中水分。程序升温从 25 °C 到 300 °C, 升温速率为 10 °C/min。采

用氮气保护,气流速度为 10 mL/min。

2. 傅里叶红外 (FT-IR) 测试

取 50 g 胶黏剂样品置于 $(140 \pm 2)^\circ\text{C}$ 的烘箱内,烘至恒重后放入装有五氧化二磷的干燥器中备用。红外扫描仪器用美国 Nicolet 公司的 6700 红外扫描仪,扫描范围为 $400 \sim 4000\text{ cm}^{-1}$,分辨率为 4 cm^{-1} ,频率为 32 次。

3. 动态热机械分析仪 (DMA) 测试

动态热机械分析仪 (DMA) 测试是在待测样品上加载一个周期振荡的力,通过测定和分析待测样品对施加作用力的反馈来了解其动态热机械性能。DMA 测试可以得出三个量:储存模量 (E')、损失模量 (E'')、 $\tan\delta$ (E''/E')。储存模量用于衡量材料中储存的能量,它由树脂类型、温度、振荡频率决定;损失模量用于衡量材料中散失的能量,它由材料在黏性流动中的分子摩擦产生。对于热固性材料,DMA 可以通过检测其模量变化分析材料的固化过程。近年来的文献报道表明,用 DMA 研究木材用胶黏剂的热固化行为是可行的,研究主要集中于“醛类”胶黏剂的热固化性能,而对新兴的大豆蛋白基胶黏剂这方面的研究较少。Wang 等用 DMA 研究两种不同酚醛树脂的热固化过程,通过对固化过程中储存模量和 $\tan\delta$ 的变化进行表征,得出低摩尔比酚醛树脂比高摩尔比酚醛树脂固化慢的结论。Park 和 Kim 用 DMA 研究不同摩尔比脲醛树脂的热固化行为,对凝胶温度、最大储存模量、储存模量和损失模量的峰顶温度、 $\tan\delta$ 最大值进行表征,结果表明随着摩尔比降低,脲醛树脂凝胶温度升高、最大储存模量减小,与实际情况相符。Zhong 和 Sun 用聚己酸内酯 (PCL) 与大豆分离蛋白 (SPI) 混合,加入粗异氰酸酯 (MDI) 增加 PCL 与 SPI 的相容性,用 DMA 测试其热机械性能,结果表明加入 2% 的 MDI 时,SPI 的玻璃化转变温度随 PCL 加入量的增加而减小,以 1:1 的比例混合 SPI 和 PCL 的机械性能随 MDI 的加入量增加而减小。No 和 Kim 用 DMA 对脲醛树脂和三聚氰胺改性脲醛树脂进行研究,结果表明脲醛树脂和三聚氰胺改性脲醛树脂在经过凝胶点后,经过一个相对较长的模量时期后迅速固化,胶黏剂凝胶时间随催化剂加入量和混合时间的增加而缩短,胶黏剂玻璃化温度随三聚氰胺加入量增加而增加。Ling 等用 DMA 研究了水性高分子异氰酸酯 (API) 的热固化特性,结果表明 API 有后固化行为,并通过红外扫描证实了这一点。

在本实验中,DMA 用来模拟胶合板制备的热压过程,通过对 MUF 树脂增强改性大豆蛋白基胶黏剂在升温过程中的储存模量、损失模量、 $\tan\delta$ 表征,反应胶黏剂的动态热行为。

将 MUF 树脂增强改性大豆蛋白基胶黏剂均匀涂在无任何瑕疵的一级杨木

单板（尺寸为 $5\text{ cm} \times 5\text{ cm} \times 0.05\text{ cm}$ ；含水率为 8% ）的一面，单面涂胶量为 160 g/m^2 ，用一块未涂胶的单板以顺纹方向盖在涂过胶的单板上，将该双层胶合板在 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 1.0 MPa 条件下冷压 15 min 。冷压完成后，用小刀将该双层胶合板制成 $0.5\text{ cm} \times 5\text{ cm}$ 的样品进行测试。采用德国耐驰公司 DMA242 测试，三点弯曲模具，固定位移模式，振幅为 $15\text{ }\mu\text{m}$ ，振荡频率 1 Hz ，温度从 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 升至 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，升温速率 $10\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ 。

3.1.7 正交试验设计

用正交试验设计研究胶合板热压工艺参数对胶合强度的影响的实例较多。Wang 等用 3 因素 3 水平正交试验设计，研究了石灰乳、氢氧化钠、硅酸钠对改性大豆蛋白基胶黏剂制备胶合板胶合强度的影响，结果表明氢氧化钠是最主要的影响因素，硅酸钠是第二重要的影响因素，最佳配方条件下胶合强度为 1.46 MPa 。张洋等利用 4 因素 3 水平正交试验设计研究了热压温度、热压压力、热压时间和涂胶量对大豆蛋白基胶黏剂制造速生杨木胶合板性能的影响，结果表明胶合板胶合强度与热压温度、热压压力、施胶量成正比，与热压时间成反比，优化工艺参数如下：双面施胶量为 360 g/m^2 ，热压温度为 $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，热压压力为 1.4 MPa ，热压时间为 70 s/mm ，制备胶合板满足 II 类板标准要求。

本研究采用 $L_{16}(4^5)$ 正交试验设计，研究 4 个热压工艺参数对胶合板胶合强度和甲醛释放量的影响，各因素和水平见表 3-3。

表 3-3 $L_{16}(4^5)$ 正交试验设计

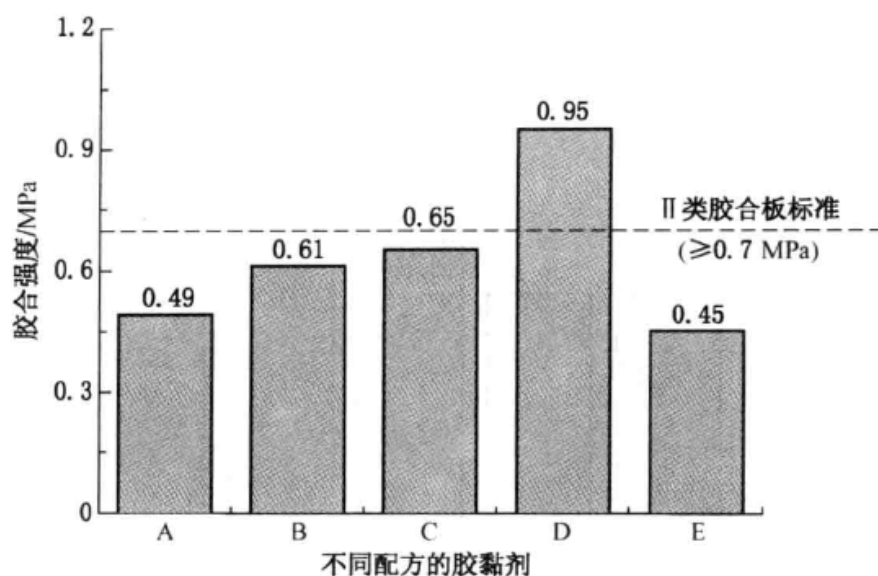
Table 3-3 The $L_{16}(4^5)$ orthogonal experimental design

水平/因素	热压温度/ $^{\circ}\text{C}$	热压时间/ $(\text{s} \cdot \text{mm}^{-1})$	热压压力/ MPa	单面涂胶量/ $(\text{g} \cdot \text{m}^{-2})$
1	120	50	0.6	145
2	130	60	0.8	165
3	140	70	1.0	185
4	150	80	1.2	205

3.2 结果与讨论

3.2.1 胶黏剂 A

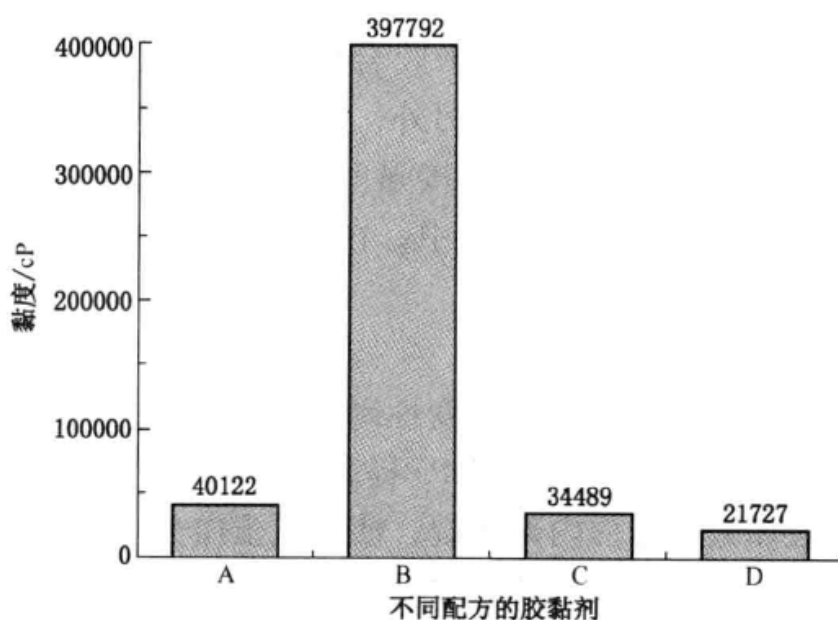
胶黏剂 A、B、C、D、E 的制备胶合板胶合强度、黏度、固体含量分别如图 3-5、图 3-6、图 3-7 所示。胶黏剂 A 为未经变性的大豆蛋白基胶黏剂，



A—大豆蛋白基胶黏剂；B—大豆蛋白/NaOH 胶黏剂；C—大豆蛋白/NaOH/PEG 胶黏剂；
D—大豆蛋白/NaOH/PEG/MUF 胶黏剂；E—MUF 树脂

图 3-5 胶黏剂 A、B、C、D、E 制备胶合板胶合强度

Fig. 3-5 Bonding strength of plywood bonded by adhesives with different formulations

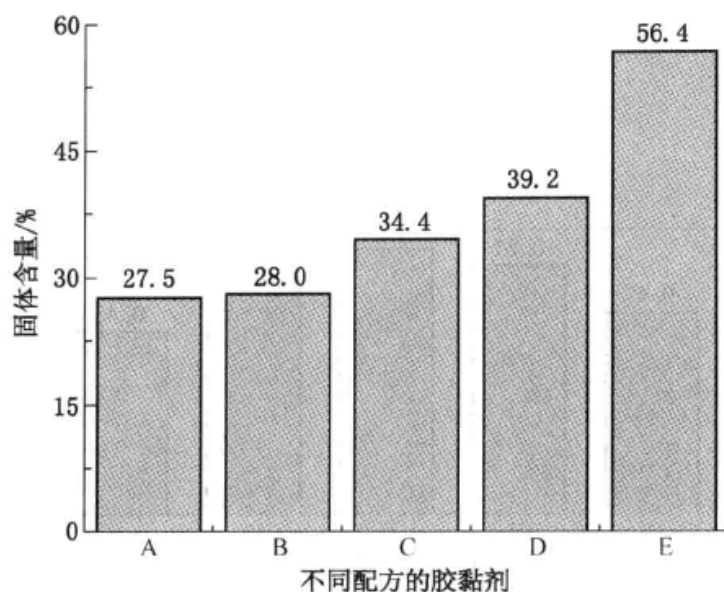


A—大豆蛋白基胶黏剂；B—大豆蛋白/NaOH 胶黏剂；C—大豆蛋白/NaOH/PEG
胶黏剂；D—大豆蛋白/NaOH/PEG/MUF 胶黏剂

图 3-6 胶黏剂 A、B、C、D 的黏度

Fig. 3-6 Apparent viscosity of the adhesives with different formulations

制备杨木胶合板胶合强度为 0.49 MPa，低于 II 类板标准要求 (≥ 0.7 MPa)。由于大豆蛋白分子外部存在大量极性基团，其相互作用产生氢键使蛋白分子间摩擦力增大，相互移动困难，导致胶黏剂 A 具有较高黏度 (40122 cP)。胶黏



A—大豆蛋白基胶黏剂；B—大豆蛋白/NaOH 胶黏剂；C—大豆蛋白/NaOH/PEG 胶黏剂；D—大豆蛋白/NaOH/PEG/MUF 胶黏剂；E—MUF 树脂

图 3-7 胶黏剂 A、B、C、D、E 的固体含量

Fig. 3-7 Solid content of the adhesives with different formulations

剂 A 具有一定的流动性，但黏度大于胶合板用胶黏剂一般黏度范围的上限（5000 ~ 25000 cP），造成施胶困难。另外，高黏度也会使胶黏剂在热压过程中难以均匀分布，造成胶接不均匀和胶接强度低。胶黏剂 A 的固体含量低，为 27.5%，施胶后大量的水分进入板坯中，在热压过程中需要将该部分水分排出，对胶合强度形成不利。

3.2.2 胶黏剂 B

用 NaOH 使胶黏剂 A 中大豆蛋白变性制备胶黏剂 B。与胶黏剂 A 相比，胶黏剂 B 制备胶合板胶合强度从 0.49 MPa 提高到 0.61 MPa，提高约 25%。其原因为 NaOH 能够破坏大豆蛋白内部氢键，使大豆蛋白分子舒展并暴露大量分子内部的非极性基团，这些非极性基团外露可以提高大豆蛋白基胶黏剂的耐水性。另外，大豆蛋白质在 NaOH 溶液中部分水解成小分子量肽链，这些小分子量肽链容易进入木材缝隙在固化过程中形成胶钉，增加机械结合力，从而进一步增强制备胶合板胶合强度。但如图 3-6 所示，改性后，胶黏剂 B 的黏度从未改性前的 40122 cP 增加到 397792 cP，约为原来的 10 倍，胶黏剂成膏状无流动性。其原因为 NaOH 作用下舒展后的大豆蛋白分子间作用力急剧增加，如氢键、范德华力、疏水作用力等，使大豆蛋白分子难以相互移动，胶黏剂黏度增加。由于加入的变性剂 NaOH 的量很少，胶黏剂 B 固体含量提高很少，约为 2%（图 3-7）。

3.2.3 胶黏剂 C

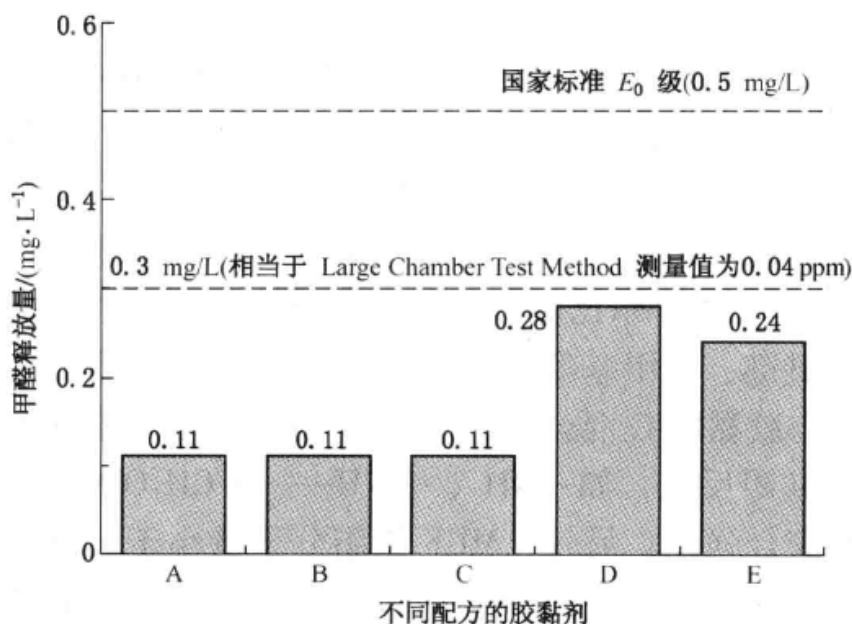
高黏度胶黏剂造成施胶困难,难以满足人造板生产要求。胶黏剂 A 和 B 的黏度都超出了胶合板用胶的一般黏度范围,必须降低其黏度。对于大豆蛋白基胶黏剂,一个有效降低其黏度的方法是降低大豆蛋白分子间作用力。聚乙二醇(PEG)与各种溶剂有良好的相容性,是很好的溶剂、增溶剂和润滑剂,可有效降低大豆蛋白分子间作用力。将 10 g PEG 加入 100 g 胶黏剂 B 中继续搅拌 20 min 制得胶黏剂 C。加入 PEG 使胶黏剂 C 的黏度从 397792 cP 降至 34489 cP,约降低 91%,与胶黏剂 A 相比黏度下降了 14% (图 3-6)。如图 3-5 所示,胶黏剂 C 制备胶合板胶合强度为 0.65 MPa,与胶黏剂 B 相比,制备胶合板胶合强度提高约 7%。其原因为加入 PEG 后胶黏剂黏度降低、流动性增加,在热压过程中分布更加均匀,容易形成胶钉,增加机械结合力,同时也可增加胶黏剂和木材的接触面积,更容易产生胶接界面上的分子作用力,胶合强度进一步提高。PEG 的增容效果使得胶黏剂 C 的固体含量从胶黏剂 B 的 28% 提高到 34.4%。

3.2.4 胶黏剂 D

将 30% 的 MUF 树脂与 70% 的胶黏剂 C 混合制得胶黏剂 D。如图 3-7 所示,MUF 树脂固体含量高,为 56.4%,混合后胶黏剂 D 的固体含量提高至 39.2%。MUF 树脂的黏度低,为 900 cP,胶黏剂 D 的黏度与胶黏剂 C 相比降低 37%,为 21727 cP (图 3-6)。如图 3-5 所示,胶黏剂 D 制备胶合板胶合强度为 0.95 MPa,与胶黏剂 C 相比,胶合强度提高约 46%,满足 II 类板标准要求。而单独使用 MUF 树脂制备胶合板胶合强度仅为 0.45 MPa,低于胶黏剂 A 制备胶合板胶合强度。当 MUF 树脂与胶黏剂 C 混合后,胶黏剂 D 制备胶合板胶合强度大幅提高,并满足 II 类板标准要求 (≥ 0.7 MPa)。其原因为单独使用 MUF 树脂时,由于摩尔比低,固化过程难以产生足够交联并生成大量不稳定化学键,如醚键、羟甲基等,这些化学键在一定条件下易断裂,破坏胶合,耐水性差;与胶黏剂 C 混合后,MUF 树脂作为多功能基团交联剂与大豆蛋白分子上活性基团反应,如 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 等,增加胶黏剂交联密度,提高其胶合强度。另外,MUF 树脂分子量小于大豆蛋白分子,更容易进入木材空隙,固化后产生更多胶钉,增强胶黏剂和木材的机械结合,提高胶合强度。最后,MUF 树脂使胶黏剂 D 的黏度降低,有利于胶黏剂在热压过程中的流动和均匀分布,增加了木材和胶黏剂之间的界面分子作用力,进一步提高了胶合强度。

3.2.5 甲醛释放量分析

图 3-8 所示为胶黏剂 A、B、C、D、E 制备胶合板的甲醛释放量。由于胶黏剂 A、B、C 均不含甲醛，制备胶合板甲醛释放量为 0.11 mg/L，低于甲醛释放量 E_0 级标准要求 (≤ 0.5 mg/L)，其少量的甲醛释放来源于高温下木材分解产生的少量甲醛。MUF 树脂摩尔比低，制备胶合板甲醛释放量低，为 0.24 mg/L，满足甲醛释放量 E_0 级标准要求。理论上，因为大豆蛋白含有大量的氨基，热压过程中，MUF 树脂中的游离甲醛可与蛋白质分子上氨基反应，从而降低甲醛释放量，因此，胶黏剂 D 制备胶合板甲醛释放量应降低。但实验结果表明，胶黏剂 D 制备胶合板甲醛释放量为 0.28 mg/L，比单独使用 MUF 树脂升高约 17%。可能的原因如下：第一，胶黏剂 D 分子比 MUF 树脂分子量大，胶黏剂固化后形成的胶层呈多孔状，而非单独使用 MUF 树脂那样致密，增加了未反应的游离甲醛释放的机会，另外热压过程中观察发现有大量水蒸气从胶合板边缘排出，并且较高单板含水率也没有出现“鼓泡”现象，可推断其固化后胶层为多孔状。第二，与单独使用 MUF 树脂相比，胶黏剂 D 在高温下可能形成更多的甲醛衍生物，例如二羟甲基脲、六亚甲基四胺、羟甲基脲等。这些衍生物不稳定，在一定条件下分解释放出甲醛，导致甲醛释放量升高。虽然胶黏剂 D 制备的胶合板甲醛释放量有一定升高，但仍然满足甲醛释放量 E_0 级标准要求，也满足美国加州空气管理署 (CARB) 法案对胶合板甲醛释放量的要求 (≤ 0.05 ppm)。



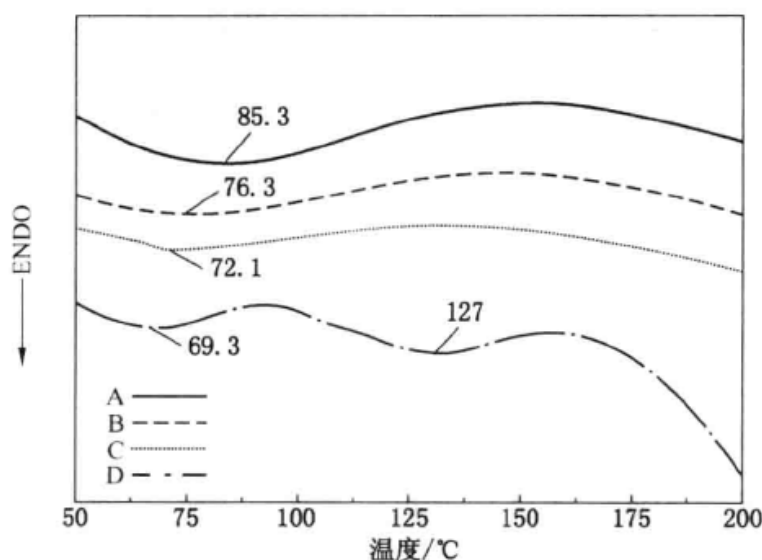
A—大豆蛋白基胶黏剂；B—大豆蛋白/NaOH 胶黏剂；C—大豆蛋白/NaOH/PEG 胶黏剂；
D—大豆蛋白/NaOH/PEG/MUF 胶黏剂；E—MUF 树脂

图 3-8 胶黏剂 A、B、C、D、E 制备胶合板甲醛释放量

Fig. 3-8 Formaldehyde emission of the plywood bonded by adhesives with different formulations

3.2.6 DSC 分析

图 3-9 所示为胶黏剂 A、B、C、D 的 DSC 曲线。所有胶黏剂在 60 ~ 90 °C 之间有一个宽大扁平的吸热峰，其归因于大豆蛋白质热变性的吸热过程，这与 Wang 和 Guerrero 等测得的大豆蛋白热变性温度一致。胶黏剂 A 热变性峰顶温度为 85.3 °C，加入 NaOH 后峰顶温度降为 76.3 °C，PEG 的加入使峰顶温度继续降低至 72.1 °C，MUF 树脂的混入进一步降低峰顶温度至 69.3 °C。大豆蛋白热变性温度降低，其分子舒展更加充分，暴露出更多非极性基团，使制备胶合板胶合强度增大。与胶黏剂 A、B、C 的 DSC 曲线相比，胶黏剂 D 在 127 °C 左右有一个独有的吸热峰，这可能是 MUF 树脂和大豆蛋白分子上活性基团的反应吸热峰，该反应可增加胶黏剂的固化交联密度，提高制备胶合板胶合强度。



A—大豆蛋白基胶黏剂；B—大豆蛋白/NaOH 胶黏剂；C—大豆蛋白/NaOH/PEG 胶黏剂；D—大豆蛋白/NaOH/PEG/MUF 胶黏剂

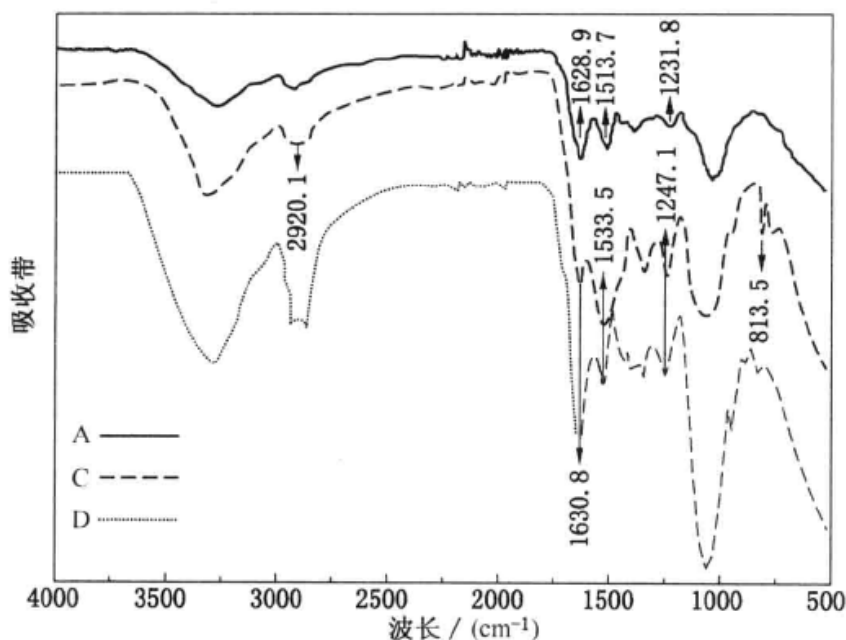
图 3-9 胶黏剂 A、B、C、D 的 DSC 曲线

Fig. 3-9 DSC scans of the adhesives with different formulations

3.2.7 FT-IR 分析

图 3-10 所示为胶黏剂 A、C、D 的 FT-IR 谱图。胶黏剂 A 谱图中，肽键的吸收带有三个：在 1628.9 cm^{-1} 吸收带为 C=O 的伸缩峰 (amide I)；在 1513.7 cm^{-1} 的吸收带为 N-H 的弯曲振动峰 (amide II)；在 1231.8 cm^{-1} 的吸收带为 C-N 的伸缩峰和 N-H 的弯曲振动峰 (amide III)。在胶黏剂 C 和 D 的谱图中，Amide I 从 1628.9 cm^{-1} 移动到 1630.8 cm^{-1} ，amide II 从 1513.7 cm^{-1} 移动到 1533.5 cm^{-1} ，amide III 从 1231.8 cm^{-1} 移动到 1247.1 cm^{-1} (红移)，说

明相对于胶黏剂 A 来说, 在胶黏剂 C 和 D 中有更多自由伸展状态的部分, 由于加入变性剂 NaOH 和分散剂 PEG 使大豆蛋白分子充分舒展, 形成大量的松散伸展的部分。在胶黏剂 D 的谱图中: ①在 813.5 cm^{-1} 吸收带出现了三嗪环的吸收峰; ②在 1533.5 cm^{-1} 处的 amide II 的吸收峰变得比在 1632.8 cm^{-1} 处的 amide I 的吸收峰更高 (与胶黏剂 A 和 C 相比); ③基团 CH_2 和 CH_3 中的 C-H 伸展峰出现在吸收带 $2980 \sim 2850\text{ cm}^{-1}$ (2920.1 cm^{-1})。这三点的变化表明, 与胶黏剂 A 和 C 相比, 胶黏剂 D 固化后形成了大量的 $-\text{CH}_2-$ 基团, 连接 MUF 树脂和大豆蛋白分子, 增加了固化体系的交联密度, 可能发生的反应如图 3-11 所示。



A—大豆蛋白基胶黏剂; C—大豆蛋白/NaOH/PEG 胶黏剂;

D—大豆蛋白/NaOH/PEG/MUF 胶黏剂

图 3-10 胶黏剂 A、C、D 的 FT-IR 谱图

Fig. 3-10 FT-IR spectrums of the adhesives with different formulations

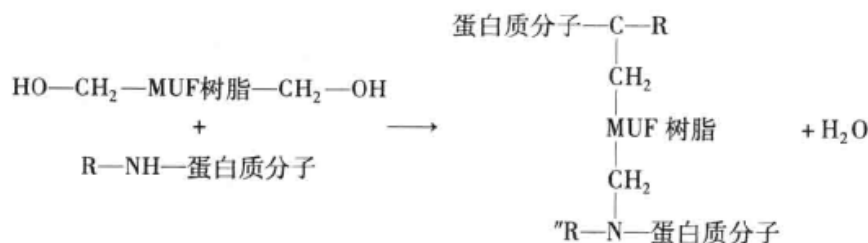


图 3-11 MUF 树脂与大豆蛋白分子反应式

Fig. 3-11 Reaction of MUF resin and soy protein molecule

3.2.8 DMA 分析

图 3-12 所示为 MUF 树脂增强改性大豆蛋白基胶黏剂的储存模量及其一阶导数曲线。图中胶黏剂储存模量曲线表明,随温度升高,胶黏剂储存模量减小,在 72.9 °C 减小到最低点,然后升高,在 157.2 °C 达到最高点后下降。胶黏剂储存模量达到最小值的温度可被定义为胶黏剂的凝胶温度, No 等在 2005 年用 DMA 研究三聚氰胺改性脲醛树脂胶黏剂时应用了类似定义。在凝胶温度前,即 25 ~ 72.9 °C,胶黏剂储存模量的减小是因为胶黏剂在该温度区域内随温度升高而软化。对于 MUF 树脂增强改性大豆蛋白基胶黏剂来说,大豆蛋白的存在使其凝胶温度与大豆蛋白质热变性相关, Guerrero 和 Wang 等曾用 DSC 研究大豆蛋白的热变性,发现其热变性温度在 73 °C 附近。经过凝胶温度后试样储存模量开始增加,开始胶黏剂的凝胶过程,在该过程中胶黏剂分子网络结构开始形成。储存模量继续增长使胶黏剂从凝胶状态转化为玻璃态,开始胶黏剂的固化过程,在此过程中温度升高使胶黏剂分子发生交联反应,逐渐固化。在 157.2 °C 时储存模量达到最大值,说明此时胶黏剂已完全固化,胶接强度达到最大。在 157.2 °C 以后,胶黏剂储存模量开始减小,这是因为胶黏剂在高温下的去玻璃化作用和热分解。由图中储存模量对温度的一阶导数曲线可知,其在 127.2 °C 达到峰值,说明在升温过程中,试样的储存模量增加最快点为 127.2 °C,即最有效的固化温度。由上述分析可知, MUF 树脂增强改性大豆蛋白基胶黏剂制造胶合板时有效热压温度应该在 127.2 ~ 157.2 °C。

3.2.9 Tanδ 曲线

图 3-13 所示为胶黏剂的 Tanδ (E''/E') 曲线。曲线随温度升高,先上升

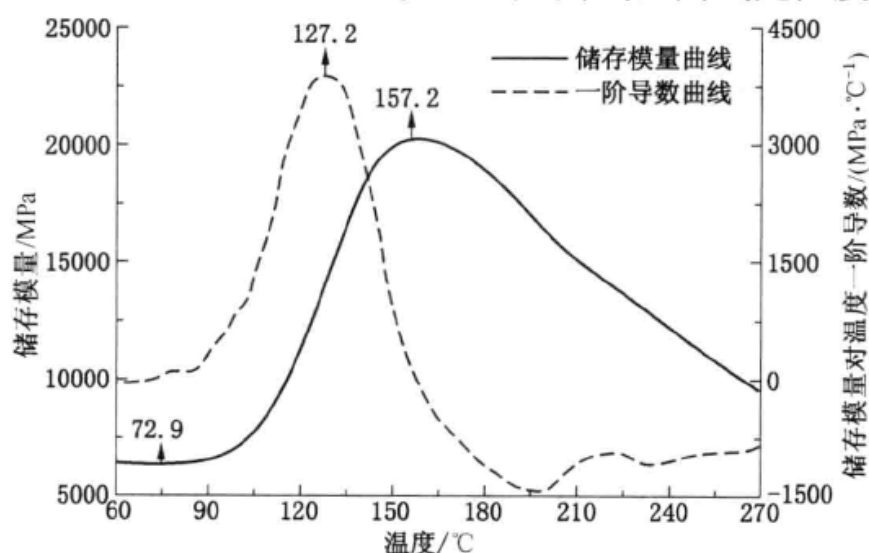


图 3-12 胶黏剂储存模量 (E') 及其对温度一阶导数 (dE'/dT) 曲线

Fig. 3-12 Curves of storage modulus (E') and its dE'/dT

后下降，在 107.3 ℃ 时达到峰值。峰值代表胶黏剂玻璃化转变温度，即在 107.3 ℃ 胶黏剂从凝胶态开始向玻璃态转化。在 107.3 ℃ 以前，胶黏剂的水分蒸发和凝胶化作用增加胶黏剂黏度，使其丧失流动性，在此过程中胶黏剂从流动状态转化为橡胶态。经过峰值温度 107.3 ℃ 后，随温度升高，胶黏剂开始由橡胶态向玻璃态转化。相似的过程在 Kim 和 Wang 等用 DMA 对酚醛树脂胶黏剂和改性大豆蛋白基胶黏剂的研究中曾被提到。

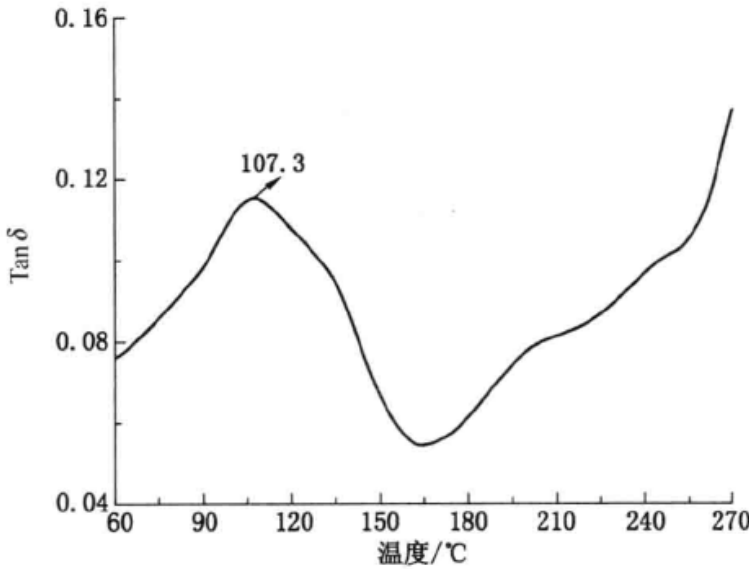


图 3-13 试样的 $\text{Tan}\delta (E''/E')$ 曲线

Fig. 3-13 $\text{Tan}\delta (E''/E')$ curve of the adhsvie sample

根据 DMA 测试结果，热压温度设定为 120 ~ 150 ℃ 用于研究热压温度对胶合板胶合强度和甲醛释放量的影响。其他热压工艺参数取值范围参照文献报道和普通脲醛树脂胶黏剂热压工艺参数。实验设计和结果见表 3-4。

表 3-4 正交试验实验设计和结果

Table 3-4 Bonding strength and formaldehyde emission of samples fabricated based on the $L_{16}(4^5)$ orthogonal design

序号	热压温度/ ℃	热压时间/ (s · mm ⁻¹)	热压压力/ MPa	单面施胶量/ (g · m ⁻²)	胶合强度/ MPa	标准偏差	甲醛释放量/ (mg · L ⁻¹)	标准偏差
1	120	50	0.6	145	0.72	0.06	0.72	0.01
2	120	60	0.8	165	0.82	0.08	0.77	0.02
3	120	70	1.0	185	0.78	0.05	0.83	0.01
4	120	80	1.2	205	0.91	0.07	0.86	0.01

表 3-4 (续)

Table 3-4 (Continued)

序号	热压温度/ ℃	热压时间/ (s · mm ⁻¹)	热压压力/ MPa	单面施胶量/ (g · m ⁻²)	胶合强度/ MPa	标准偏差	甲醛释放量/ (mg · L ⁻¹)	标准偏差
5	130	50	0.8	185	0.91	0.09	0.74	0.01
6	130	60	0.6	205	0.88	0.05	0.83	0.00
7	130	70	1.2	145	0.95	0.03	0.48	0.01
8	130	80	1.0	165	0.94	0.07	0.51	0.02
9	140	50	1.0	205	1.07	0.07	0.43	0.00
10	140	60	1.2	185	0.99	0.05	0.26	0.02
11	140	70	0.6	165	1.07	0.06	0.27	0.01
12	140	80	0.8	145	1.05	0.00	0.24	0.01
13	150	50	1.2	165	1.21	0.05	0.23	0.02
14	150	60	1.0	145	1.10	0.04	0.20	0.01
15	150	70	0.8	205	1.21	0.03	0.25	0.01
16	150	80	0.6	185	1.32	0.05	0.21	0.01

3.2.10 热压工艺参数对胶合强度影响

图 3-14 所示为热压工艺参数对胶合板胶合强度的影响。

(1) 热压温度曲线(图 3-14a)表明,在 120 ~ 150 ℃ 范围内,胶合板胶合强度随热压温度升高而增大,这与 DMA 分析结果相符,高的热压温度能增加热传导速率,提高胶合板芯层温度,使胶黏剂固化更完全,从而提高胶合板胶合强度。另外由于 MUF 树脂增强大豆蛋白基胶黏剂的固体含量较低(39.2%),将大量水分带入胶合板,热压温度的提高有利于水分的汽化和排出,提高胶黏剂固化程度。

(2) 一般来说,较长的热压时间可以提高胶合板的胶合强度,长时间热压有利于胶黏剂的固化。热压时间曲线(图 3-14b)表明了这一规律,在 70 s/mm 和 80 s/mm 的热压时间下制备胶合板胶合强度大于在 50 s/mm 和 60 s/mm 的热压时间下的胶合强度。对于大豆蛋白基胶黏剂,其固体含量低,同一温度下长时间热压有利于胶黏剂中水分的排出,提高胶黏剂的固化程度。

(3) 热压压力曲线(图 3-14c)表明热压压力(0.8 ~ 1.2 MPa)对 MUF 树脂增强大豆蛋白基胶黏剂制备胶合板胶合强度影响较小,但在热压压力 1.2 MPa 时胶合强度均大于其他水平,其原因为高的热压压力可使更多胶黏剂

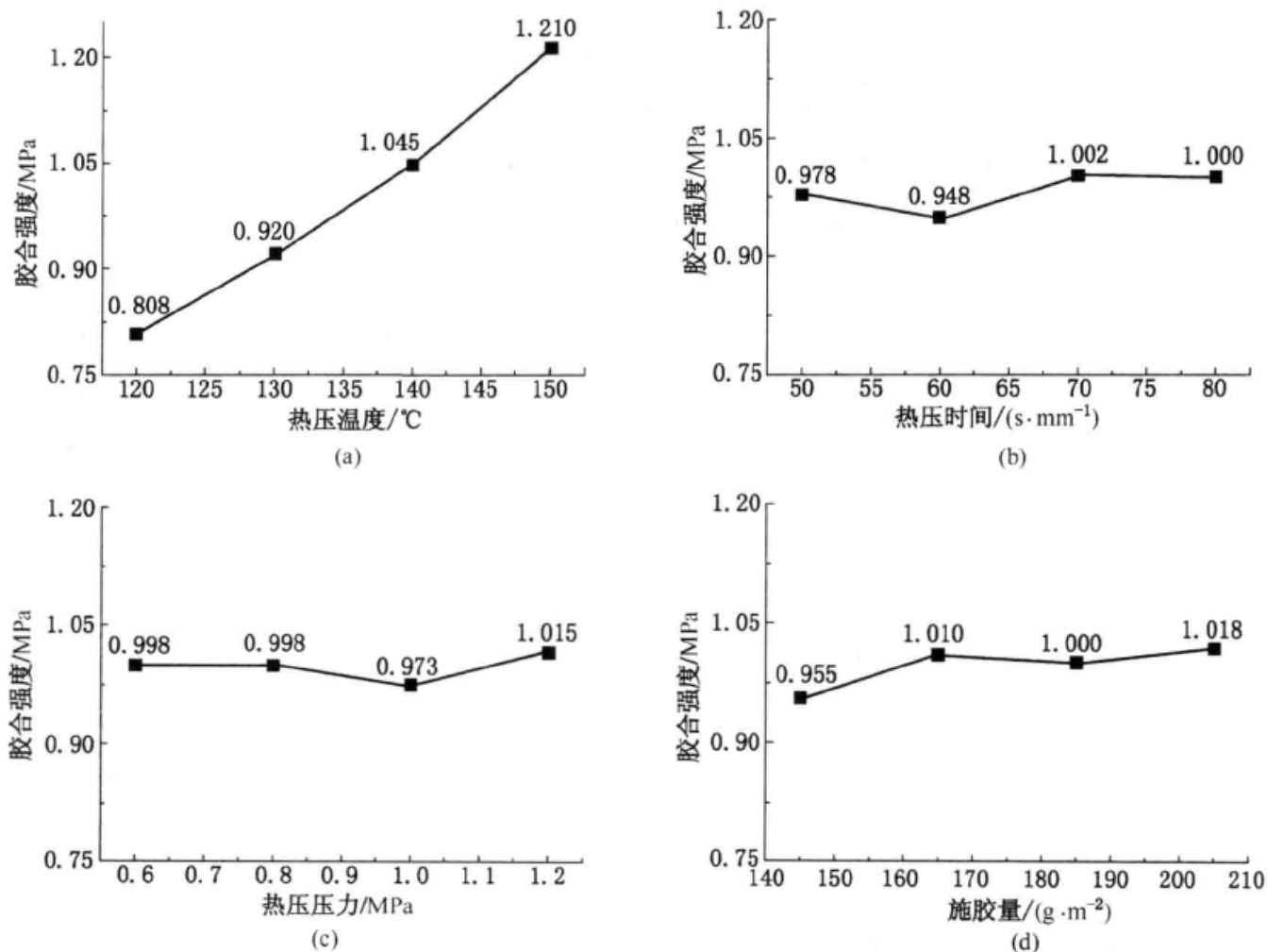


图 3-14 热压工艺参数对胶合板胶合强度的影响

Fig. 3-14 Effects of hot processing parameters on the bonding strength of the plywood

分子进入木材空隙，固化后形成更多胶钉，增加机械结合力，提高胶合板胶合强度。

(4) 施胶量曲线（图 3-14d）表明胶合板胶合强度随施胶量增加而增加，当施胶量大于 165 g/m^2 时，胶合板胶合强度随施胶量增加变化较小。施胶量为 145 g/m^2 时，由于胶黏剂固体含量较低、胶黏剂分子分子量较大，在胶合板不能均匀分布，造成胶接缺陷，从而影响胶合强度。增加施胶量有利于增加木材和胶黏剂接触面积，使胶黏剂均匀分布，增强胶黏剂与木材的分子间作用力，提高胶合板胶合强度。

由直观分析，各因素对胶合板胶合强度影响顺序为热压温度 > 热压时间 > 涂胶量 > 热压压力。

根据方差分析 ($\alpha = 0.05$)，热压温度 ($120 \sim 150 \text{ }^{\circ}\text{C}$) 对 MUF 树脂增强改性大豆蛋白基胶黏剂制备胶合板胶合强度具有显著影响，其他因素在所选的

水平范围内无显著影响。

3.2.11 热压工艺参数对甲醛释放量影响

图 3-15 所示为热压工艺参数对 MUF 树脂增强改性大豆蛋白基胶黏剂制备胶合板甲醛释放量的影响。在 120 ~ 150 °C 热压温度范围内, 胶合板甲醛释放量随热压温度升高而降低 (图 3-15a)。较高的热压温度有利于胶黏剂的固化, 减少固化后胶层残存的游离甲醛, 降低胶合板甲醛释放量。图中热压时间 (图 3-15b) 和热压压力曲线 (图 3-15c) 表明 50 ~ 80 s/mm 的热压时间和 0.6 ~ 1.2 MPa 的热压压力对胶合板甲醛释放量影响较小。施胶量曲线 (图 3-15d) 表明随涂胶量增加, 胶合板甲醛释放量增加。其原因为较高施胶量将更多的游离甲醛带入胶合板中, 这些游离甲醛不能完全反应, 热压后缓慢释放增加胶合板甲醛释放量。

由直观分析可得各因素对 MUF 树脂增强改性大豆蛋白基胶黏剂制备胶合板甲醛释放量的影响顺序为热压温度 > 施胶量 > 热压时间 > 热压压力。

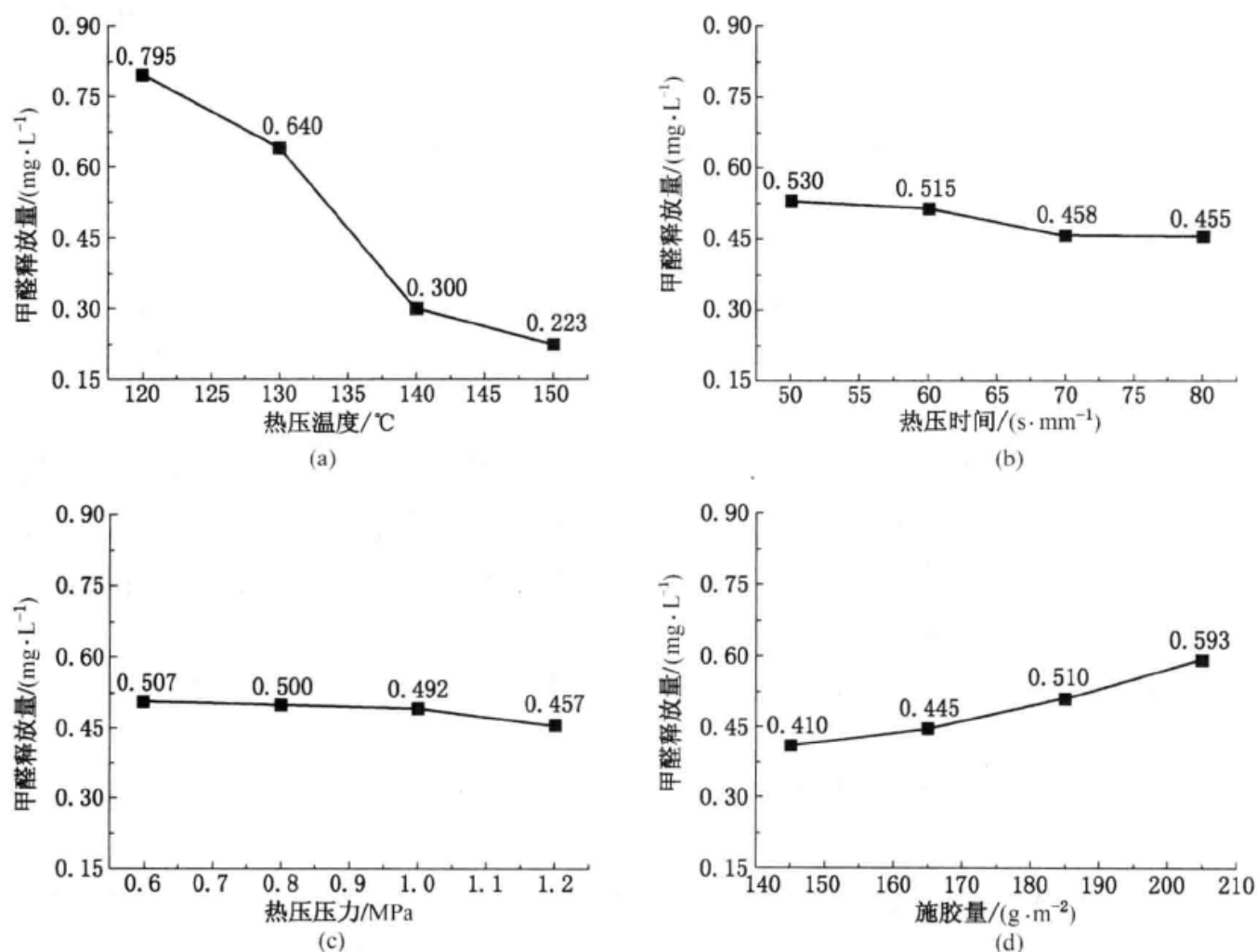


图 3-15 热压工艺参数对胶合板甲醛释放量的影响

Fig. 3-15 Effects of hot processing parameters on the formaldehyde emission of the plywood

根据方差分析 ($\alpha = 0.05$), 热压温度 ($120 \sim 150\text{ }^{\circ}\text{C}$) 和施胶量 ($145 \sim 205\text{ g/m}^2$) 对胶合板甲醛释放量具有显著影响, 其他因素在所选的水平范围内无显著影响。

3.2.12 最佳热压工艺验证

根据上述实验结果, 平衡 MUF 树脂增强改性大豆蛋白基胶黏剂制备胶合板胶合强度和甲醛释放量, 为实现能源节约, 优化热压工艺如表 3-5 所示。在此工艺条件下制备胶合板胶合强度和甲醛释放量分别为 1.18 MPa 和 0.22 mg/L , 比优化前胶合强度提高 24.2% , 甲醛释放量降低 21.4% , 制备胶合板满足 II 类板标准要求 and 甲醛释放量 E_0 级标准要求。

表 3-5 优化热压工艺参数下制备胶合板胶合强度和甲醛释放量
Table 3-5 Bonding strength and the formaldehyde emission of the plywood
fabricated using the optimum hot pressing parameters

热压温度/ $^{\circ}\text{C}$	热压时间/ ($\text{s} \cdot \text{mm}^{-1}$)	热压压力/ MPa	单面涂胶量/ ($\text{g} \cdot \text{m}^{-2}$)	胶合强度/ MPa	甲醛释放量/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)
150	70	1.2	165	1.18	0.22

3.3 小结

(1) NaOH 可提高大豆蛋白基胶黏剂耐水胶接性能, 提高量约 25% 。

(2) PEG 可有效降低 NaOH 改性大豆蛋白基胶黏剂黏度, 加入量 10% 时, 黏度降低 91% 。

(3) MUF 树脂可有效增强改性大豆蛋白基胶黏剂, 加入量 30% 时制备胶合板胶合强度 0.95 MPa , 满足 II 类板标准要求, 甲醛释放量 0.28 mg/L , 满足甲醛释放量 E_0 级标准要求 and CARB 法案对胶合板甲醛释放量要求, 同时黏度降低至 21727 cP , 固体含量提高至 39.2% 。

(4) DSC 分析表明 MUF 树脂增强改性大豆蛋白基胶黏剂在 $127\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右有反应吸热峰。

(5) FT-IR 分析表明 MUF 树脂在固化过程中形成大量 $-\text{CH}_2-$ 连接大豆蛋白分子。

(6) DMA 分析表明 MUF 树脂增强改性大豆蛋白基胶黏剂储存模量随温度升高, 先降低后升高, 在 $157.2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 达到最大值, 玻璃化转变温度为 $107.3\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

(7) 热压温度 ($120 \sim 150\text{ }^{\circ}\text{C}$) 对 MUF 树脂增强改性大豆蛋白基胶黏剂制备胶合板胶合强度和甲醛释放量有显著影响, 随热压温度升高, 胶合强度增

大, 甲醛释放量降低。施胶量 ($145 \sim 205 \text{ g/m}^2$) 对胶合板甲醛释放量有显著影响, 对胶合强度无显著影响, 随涂胶量增大, 甲醛释放量升高。

(8) 优化热压工艺为单面施胶量 165 g/m^2 、热压温度 $150 \text{ }^\circ\text{C}$ 、热压时间 70 s/mm 、热压压力 1.2 MPa , 此热压工艺下制备胶合板胶合强度 1.18 MPa 、甲醛释放量 0.22 mg/L , 比优化前胶合强度提高 24.2% 、甲醛释放量降低 21.4% 。

4 多元胺改性酚醛（APF）树脂增强 改性大豆蛋白基胶黏剂

在前三章研究中，用变性剂和豆粕制备改性大豆蛋白基胶黏剂胶接强度低，制备胶合板不能满足Ⅱ类板标准要求；用MUF树脂增强改性大豆蛋白基胶黏剂后，胶合板胶合强度有较大提高，但胶合板甲醛释放量相对较高。为保证胶合强度，进一步降低胶合板甲醛释放量，本章利用自制多元胺改性酚醛树脂增强大豆蛋白基胶黏剂，以期降低制备胶合板甲醛释放量。

研究者对酚醛树脂增强大豆蛋白基胶黏剂的研究较多，但存在种种不足，使其难以满足实际应用要求。

Zhong 和 Sun 用酚醛树脂增强大豆蛋白胶黏剂，结果表明当大豆分离蛋白和酚醛树脂比例为 100 : 20 时，制备胶黏剂胶合强度与单独使用酚醛树脂相当，并发现 pH 值对酚醛树脂增强效果有较大影响。王伟宏和徐国利用石灰乳、氢氧化钠、硅酸钠、浓缩大豆蛋白制备大豆蛋白基胶黏剂，并与酚醛树脂进行混合以增强大豆蛋白基胶黏剂，结果表明大豆蛋白基胶黏剂和酚醛树脂在混合比例为 3 : 1 时制备胶合板胶合强度为 0.86 MPa，满足Ⅱ类板标准要求。此类研究使用浓缩大豆蛋白或大豆分离蛋白为原料使制备胶黏剂成本大幅增加，另外由于引入“醛类”胶黏剂，产生甲醛释放不可避免，但此类研究没有进行甲醛释放量测试，其环保性不明确。

Wescot 和 Frihar 以 1 : 1 的比例混合豆粉和苯酚，加入甲醛合成豆粉/酚醛树脂胶黏剂，用于定向刨花板，结果表明胶黏剂的胶接性能与单独使用酚醛树脂胶黏剂相当。Rassam 参照 Wescot 的研究，用豆粉、水、占豆粉含量 8% ~ 12% 的氢氧化钠、增溶剂乙二醇在 70 ℃ 下制备大豆蛋白混合液，然后加入苯酚和甲醛反应合成豆粉/酚醛树脂胶黏剂用于黏接废弃瓦楞纸箱和木材刨花的混合物，取得了较好的效果。张亚慧等将蛋白含量大于 52% 的豆粉用氢氧化钠分散后加入苯酚和甲醛合成豆粉/酚醛树脂胶黏剂，在最佳热压工艺（热压温度为 165 ℃，热压时间为 1.3 ~ 1.6 min/mm，热压压力为 1.4 MPa，施胶量为 220 g/m²）下制备胶合板满足Ⅰ类板标准要求。此类研究一方面把大豆蛋

白作为填料来降低酚醛树脂的成本,酚醛树脂依然为主要成分,并且合成工艺较复杂,热压温度较高。另一方面使用的豆粉蛋白含量较高,成本较高。

本章用自制酚醛树脂配合多元胺增强改性大豆蛋白基胶黏剂,制备杨木胶合板,研究了酚醛树脂加入量对胶黏剂固体含量和黏度、胶合板胶合强度和甲醛释放量的影响;热压工艺对酚醛树脂增强改性大豆蛋白基胶黏剂制备胶合板胶合强度和甲醛释放量的影响。并用多元胺改性制备酚醛树脂增强改性大豆蛋白基胶黏剂,研究了加入量对胶合板胶合强度和甲醛释放量的影响。利用SEM分析、DSC测试、FT-IR测试对胶黏剂进行表征。

4.1 材料与方法

4.1.1 材料

原料与试剂见表4-1。

表4-1 原料与试剂

Table 4-1 Materials

原料名称	级 别	纯度/%	生产厂家/产地
豆粕	工业级	43 (蛋白含量)	山东香驰粮油有限公司
氢氧化钠	分析纯	96	北京化学试剂公司
苯酚	分析纯	98	天津化学药品有限公司
甲醛	分析纯	37	广东汕头市西陇化工厂
多元胺	分析纯	98	—
杨木单板	一级	—	河北省文安县

4.1.2 大豆蛋白基胶黏剂制备

1. 酚醛树脂制备

酚醛树脂是由苯酚和甲醛在催化剂(酸性或者碱性)作用下生成的缩聚产物,常用催化剂有氢氧化钠、氨水、碳酸钠等,总反应过程可分为两步:一是甲醛与苯酚的加成反应;二是羟甲基化合物的缩聚反应。

用氢氧化钠为催化剂时,当温度小于60℃,苯酚和甲醛进行加成反应占主导,生成多种羟甲酚,并形成一元酚醇和多元酚醇的混合物。其反应方程式如图4-1所示。

在大于60℃时,缩聚反应发生在单羟甲基苯酚、双羟甲基苯酚、三羟甲基苯酚、游离酚和甲醛之间,反应比较复杂,使树脂分子量不断增大。在缩聚反应的同时也发生加成反应。其反应方程式如图4-2所示。

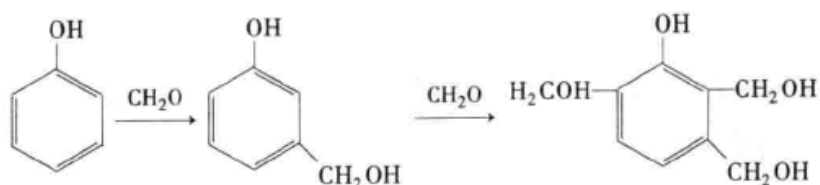


图 4-1 甲醛和苯酚的加成反应

Fig. 4-1 Addition reaction between formaldehyde and phenol

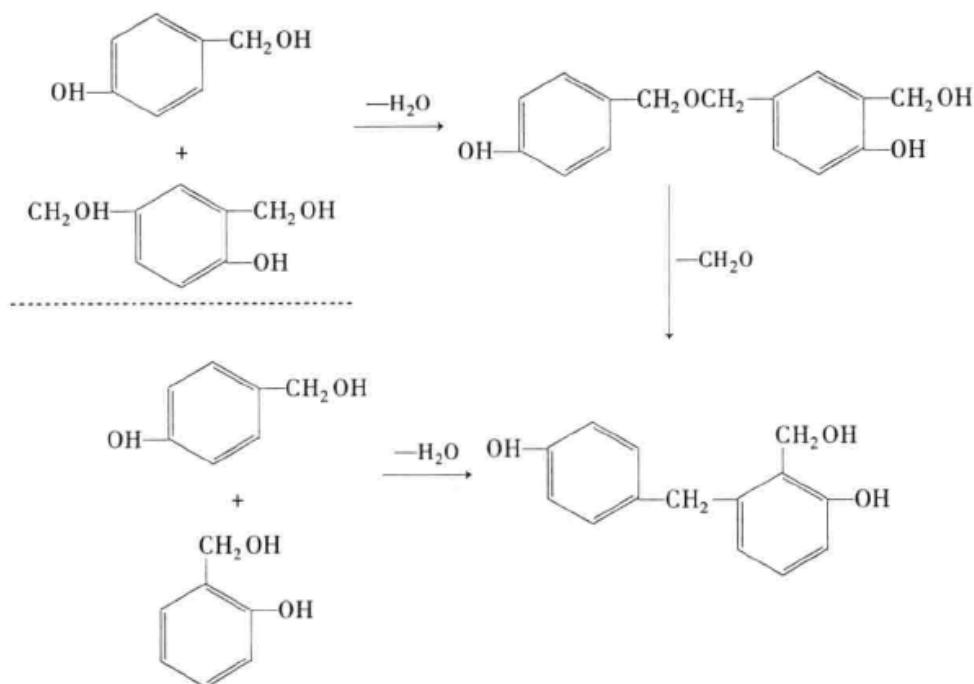


图 4-2 酚醛树脂合成中的缩聚反应

Fig. 4-2 Polycondensation in phenol formaldehyde resin preparation

本章实验采用甲醛两次加入的酚醛树脂合成工艺，步骤如下：

向三口烧瓶中加入一定质量的苯酚、水和氢氧化钠溶液，搅拌 5 min 后缓慢加入第一批的甲醛溶液（37%），升温至 80 ~ 90 ℃ 后保温 50 min，后降温至 70 ℃，加入第二批甲醛溶液。使用气泡黏度计测量，时间为 2.5 s（温度 40 ℃ 条件下）时，将酚醛树脂胶黏剂降温至 40 ℃ 出料。苯酚、甲醛、氢氧化钠、水的最终摩尔比为 1 : 2.1 : 0.5 : 12.1，甲醛分两次加入，苯酚、甲醛、氢氧化钠初摩尔比为 1 : 1.7 : 0.43。树脂基本参数见表 4-2。

表 4-2 酚醛树脂基本参数

Table 4-2 Basic parameters of phenol formaldehyde (PF) resin

名 称	固体含量/%	黏度/cP	pH 值	外 观	适用期/天
酚醛树脂	53	600	12	红褐色黏稠液体	≥40

2. 改性大豆蛋白基胶黏剂的制备

将 30 g 豆粕 (250 目) 在室温下加入 70 g 水中搅拌 20 min, 加入 8 g 的聚乙二醇 (PEG), 室温下搅拌 20 min 制得改性大豆蛋白基胶黏剂。制备改性大豆蛋白基胶黏剂性能指标见表 4-3。

表 4-3 改性大豆蛋白基胶黏剂性能指标

Table 4-3 Characteristics of modified soybean meal adhesive

名 称	固体含量/%	黏度/cP	外 观
改性大豆蛋白基胶黏剂	28.7	28238	淡黄色黏稠状液体

3. 酚醛树脂增强改性大豆蛋白基胶黏剂的制备

将一定比例的酚醛树脂和改性大豆蛋白基胶黏剂在室温下均匀混合, 并搅拌 30 min, 制得酚醛树脂增强改性大豆蛋白基胶黏剂。

4. 多元胺改性酚醛树脂增强大豆蛋白基胶黏剂制备

将不同质量的多元胺加入酚醛树脂增强改性大豆蛋白基胶黏剂中, 在室温下搅拌 30 min。

4.1.3 胶合板制备与测试

同 3.1.4。

4.1.4 正交试验设计

本研究设定热压温度、热压时间、热压压力、单面施胶量为 4 个影响因素, 分别在 4 个水平下考察热压工艺参数对胶合板胶合强度和甲醛释放量的影响, 各因素的水平梯度参照酚醛树脂热压工艺, $L_{16}(4^5)$ 实验设计见表 4-4。

表 4-4 $L_{16}(4^5)$ 正交试验设计

Table 4-4 The $L_{16}(4^5)$ orthogonal experimental design

水平/因素	热压温度/℃	热压时间/(s · mm ⁻¹)	热压压力/MPa	单面施胶量/(g · m ⁻²)
1	130	50	0.6	140
2	140	60	0.8	160
3	150	70	1.0	180
4	160	80	1.2	200

4.1.5 胶黏剂性能测试

同 3.1.5。

4.1.6 仪器分析

1. 差示扫描量热仪 (DSC) 测试

胶黏剂热行为测试用日本岛津公司差热分析仪 DSC。取 5 ~ 10 mg 胶黏剂样品放入开口铝制样品池中。程序升温从 25 ℃ 到 300 ℃，升温速率为 10 ℃/min。

2. 扫描电镜 (SEM) 分析

称取 10 g 胶黏剂样品置于直径 5 cm 的玻璃器皿，置于 70 ℃ 的烘箱中 1 h，升至 150 ℃，烘至恒重。取固化胶黏剂断面，喷金厚度 10nm，用日立 S-3400N 扫描电子显微镜进行扫描。

3. 傅里叶红外 (FT-IR) 测试

同 3.1.6。

4.2 结果与讨论

4.2.1 酚醛树脂添加量对胶合板胶合强度影响

图 4-3 所示为酚醛树脂添加量对制备胶合板胶合强度的影响。随着酚醛树脂在胶黏剂中比例的增大，制备胶合板的胶合强度增大。不添加酚醛树脂的胶黏剂制备胶合板胶合强度为 0.51 MPa，加入 20% 的酚醛树脂后胶合强度达到 0.82 MPa，满足 II 类板标准要求，在酚醛树脂加入量为 30% 时，胶合板胶合强度达到 1.1 MPa，较大豆蛋白基胶黏剂胶合强度提高 1.15 倍，与 MUF 树脂增强剂相比增强效果更明显。酚醛树脂中有大量具有反应活性的酚羟甲基，

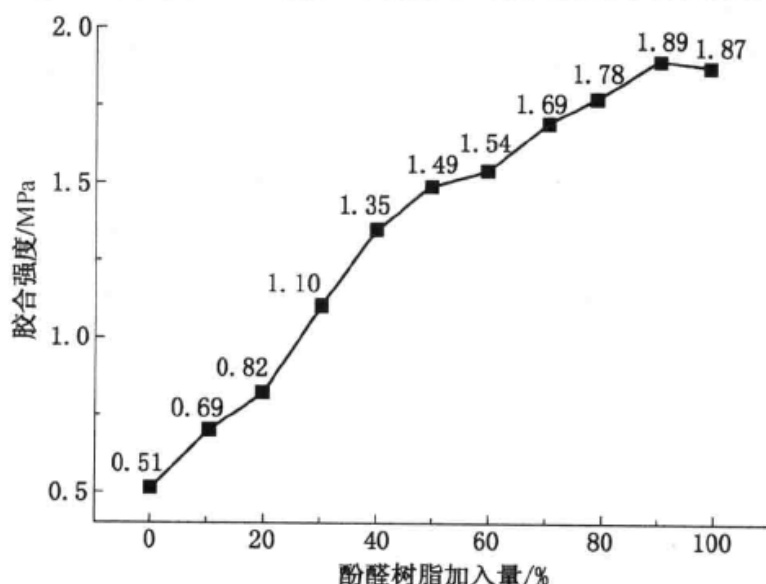


图 4-3 酚醛树脂添加量对制备胶合板胶合强度影响

Fig. 4-3 Effects of phenol formaldehyde resin content on the bonding strength

在热压过程中可与大豆蛋白分子上 —NH_2 、 —NH— 、 $\text{—CH}_2\text{OH}$ 等活性基团交联,生成稳定化学键,防止水分侵蚀,提高制备大豆蛋白基胶黏剂的耐水性。酚羟甲基反应活性较MUF树脂中脂肪羟甲基反应活性高,交联反应后生成的聚合物防水性更好,因此增强效果更显著。在酚醛树脂加入量从20%到40%时胶合板胶合强度增长幅度较大,原因是酚醛树脂pH值为12,加入酚醛树脂的同时改变了胶黏剂体系的pH值,从而破坏大豆蛋白分子结构,使大豆蛋白分子舒展,暴露分子内部大量活性基团,有利于与酚醛树脂的交联反应,从而使胶合强度提高较大。

4.2.2 酚醛树脂添加量对胶黏剂黏度影响

图4-4所示为酚醛树脂加入量对胶黏剂黏度影响。随着酚醛树脂加入量增加,胶黏剂黏度增加,在酚醛树脂加入量为20%时达到最大值35182 cP,然后随酚醛树脂加入量增加而降低。本书第二章结果表明,大豆蛋白基胶黏剂的黏度随体系pH值的增加先增加后减小,开始的pH值增加使蛋白质分子伸展,增大分子间摩擦力,这种变性是可逆的,随着pH值进一步升高,蛋白质分子在碱的作用下开始水解成分子量较小的多肽链,胶黏剂黏度降低,这个过程是不可逆的。由于加入的酚醛树脂pH值较高,少量加入时会提高胶黏剂体系的pH值,体系黏度增大,随着加入量的增加,体系pH值继续升高,蛋白质开始分解,黏度随之下降。酚醛树脂加入量为30%时,制备胶黏剂黏度为25329 cP,与MUF树脂增强剂制备胶黏剂黏度相当,满足胶合板用胶黏剂黏度要求。

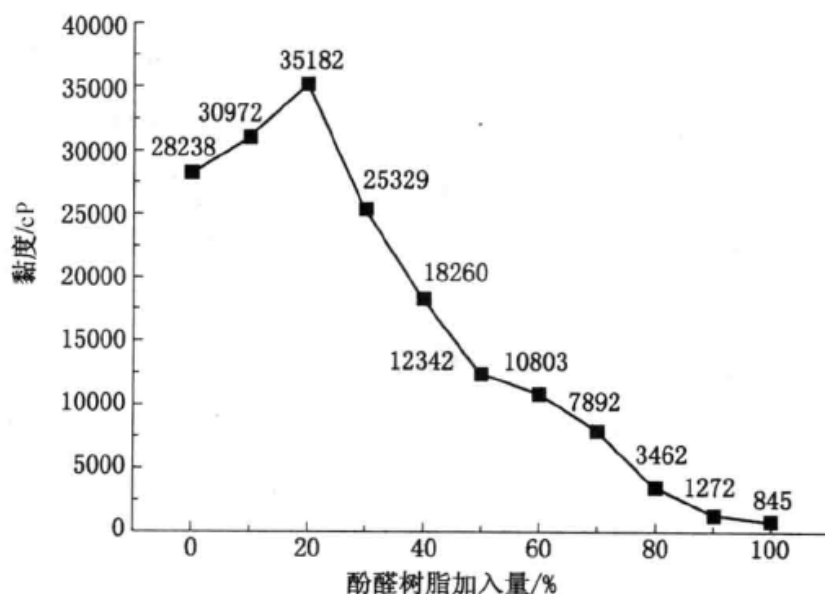


图4-4 酚醛树脂加入量对胶黏剂黏度影响

Fig. 4-4 Effects of phenol formaldehyde resin content on the apparent viscosity

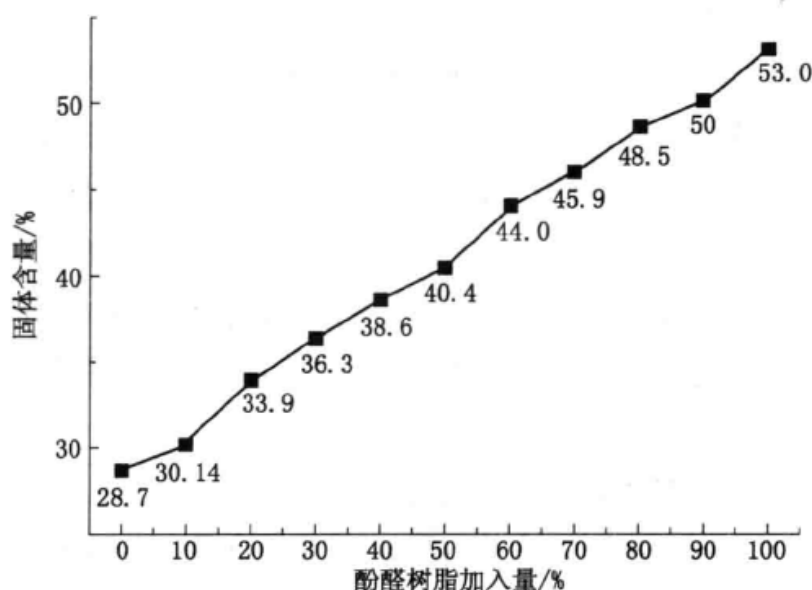


图 4-5 酚醛树脂加入量对胶黏剂固体含量影响

Fig. 4-5 Effects of phenol formaldehyde resin content on the solid content

4.2.3 酚醛树脂添加量对胶黏剂固体含量影响

酚醛树脂加入量对胶黏剂固体含量影响如图 4-5 所示, 随酚醛树脂加入比例增加, 胶黏剂固体含量增加。酚醛树脂固体含量为 53%, 加入到固体含量为 28.7% 的大豆蛋白基胶黏剂中可以提高制备胶黏剂的固体含量。一般来说, 胶黏剂固体含量升高, 胶黏剂黏度应该增加, 而综合图 4-4 和图 4-5, 本研究中胶黏剂黏度随固体含量的增加先增大后减小, 其原因为大豆蛋白基胶黏剂黏度由分子间作用力形成, 加入碱性酚醛树脂, 使 pH 值升高, 蛋白质分子舒展暴露大量内部疏水基团, 增加分子间作用力使黏度上升, 但随着酚醛树脂加入量增加, pH 值超过 11 后, 蛋白质多肽链在碱的作用下开始分解, 造成黏度急剧下降。酚醛树脂加入量为 30% 时, 胶黏剂固体含量为 36.3%, 比大豆蛋白基胶黏剂固体含量提高 26.5%, 与 MUF 树脂增强大豆蛋白基胶黏剂固体含量相当。

4.2.4 酚醛树脂添加量对胶合板甲醛释放量影响

酚醛树脂为“醛类”胶黏剂, 甲醛释放不可避免。图 4-6 所示为酚醛树脂加入量对胶合板甲醛释放量的影响。胶合板甲醛释放量随酚醛树脂在胶黏剂中的比例增加而增加。随着酚醛树脂加入量增加, 更多游离甲醛进入胶合板, 导致甲醛释放量增加。酚醛树脂添加量从 0 到 30% 时胶合板甲醛释放量的增加幅度, 较添加量从 30% 到 100% 时大, 其原因为少量添加酚醛树脂的大豆蛋白基胶黏剂固化后胶层为多孔状, 增加了胶层中未反应的游离甲醛的释放机

会,胶合板甲醛释放量增加,但随着酚醛树脂添加比例的增加,固化后胶层偏向酚醛树脂,胶层变致密,胶合板甲醛释放量增加量减小。

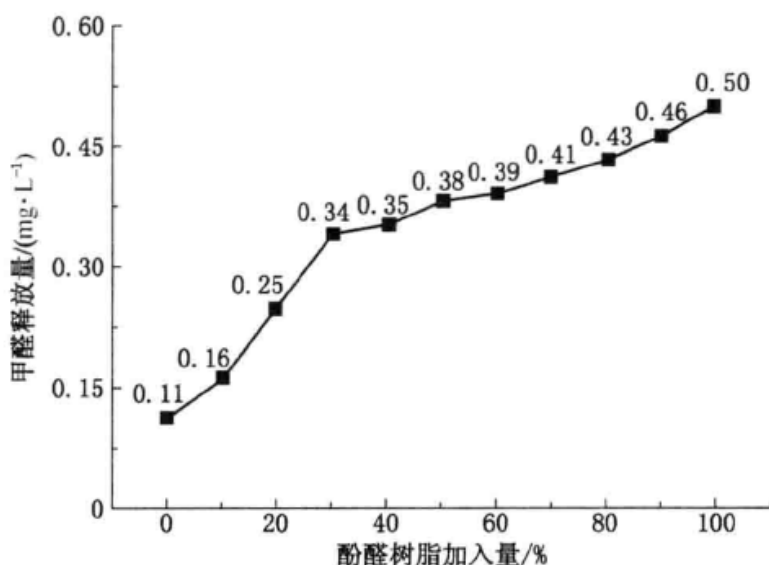


图 4-6 酚醛树脂加入量对胶合板甲醛释放量的影响

Fig. 4-6 Effects of phenol formaldehyde resin content on the formaldehyde emission

当单独使用大豆蛋白基胶黏剂时,制备胶合板甲醛释放量为 0.11 mg/L,这是木材在热压过程中分解产生的少量甲醛。酚醛树脂添加量为 30% 时,制备胶合板甲醛释放量为 0.34 mg/L,能够满足甲醛释放量 E_0 级标准要求。

综上所述,平衡胶合板胶合强度和甲醛释放量,选择加入酚醛树脂比例为 30% 制备酚醛树脂增强改性大豆蛋白基胶黏剂,进一步进行 DSC 分析和热压工艺参数优化实验。

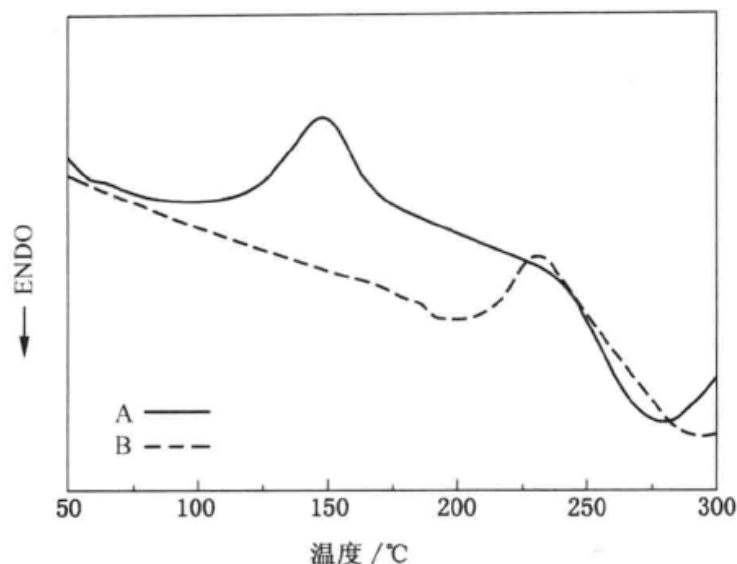
4.2.5 DSC 分析

大豆蛋白基胶黏剂和酚醛树脂增强改性大豆蛋白基胶黏剂的 DSC 扫描曲线如图 4-7 所示。与大豆蛋白基胶黏剂 DSC 曲线相比,加入酚醛树脂增强后,在 130 ~ 160 °C 出现一个明显放热峰,峰顶温度为 148 °C,这归因于酚醛树脂的固化过程,在此过程中酚醛树脂中大量具有较高反应活性的酚羟甲基与大豆蛋白主链和侧链上的活性基团,如 $-NH_2$ 、 $-NH-$ 、 $-OH$ 、 $Ph-OH$ 等发生缩合反应,放出热量。此过程可增加胶黏剂体系的交联密度,提高胶合强度。

酚醛树脂增强改性大豆蛋白基胶黏剂的 DSC 曲线也表明制备胶合板时的较佳热压温度范围为 130 ~ 160 °C。

4.2.6 SEM 分析

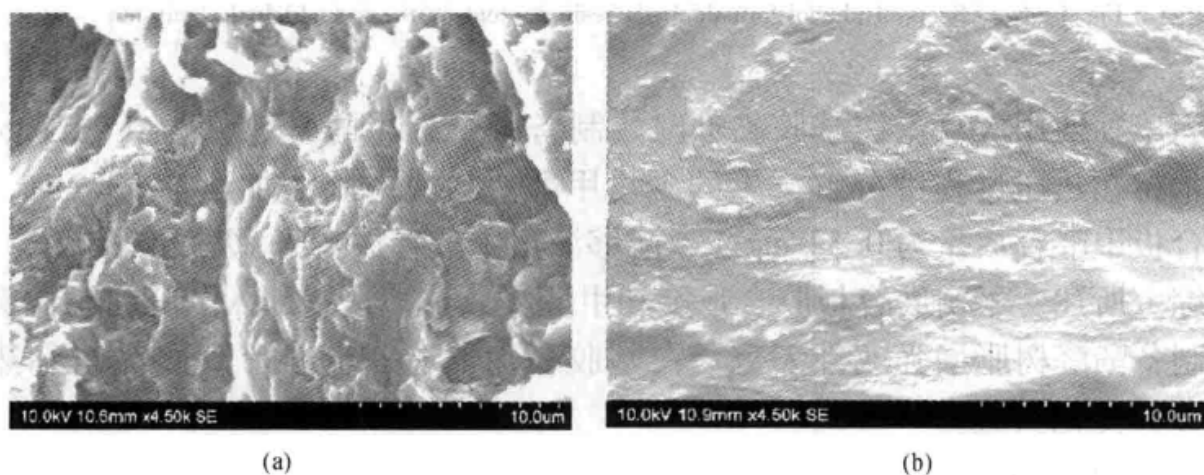
大豆蛋白基胶黏剂和酚醛树脂增强改性大豆蛋白基胶黏剂的 SEM 扫描图像如图 4-8 所示。大豆蛋白基胶黏剂截面图像表明,固化后的大豆蛋白基胶



A—大豆蛋白基胶黏剂；B—酚醛树脂增强改性大豆蛋白基胶黏剂

图 4-7 DSC 曲线

Fig. 4-7 DSC scans of adhesives with different formulations



A—soybean meal based adhesive; B—soybean meal/phenol formaldehyde resin adhesive

图 4-8 SEM 图片

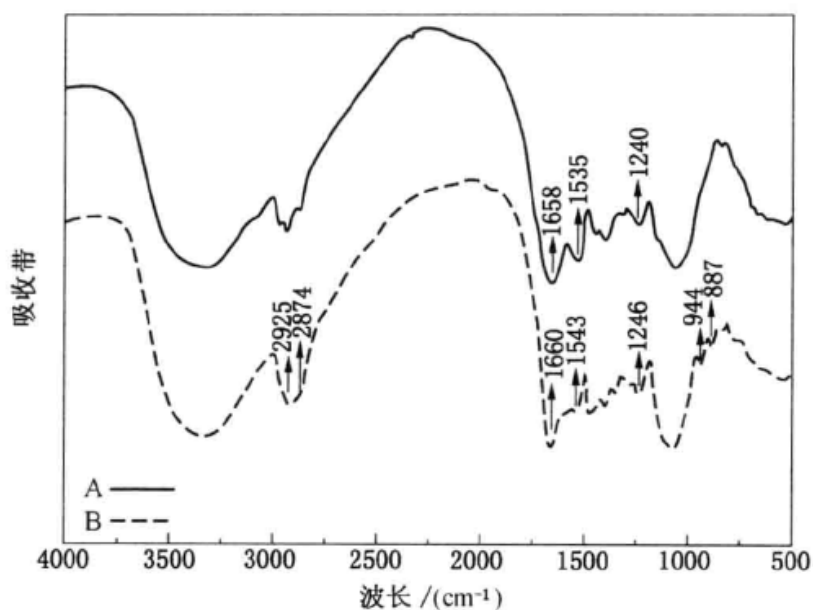
Fig. 4-8 SEM pictures

黏剂存在较多空隙,表面凹凸不平,环境中的水分容易侵入这些空隙和褶皱,破坏胶合,因此大豆蛋白基胶黏剂胶合强度差。酚醛树脂增强后,截面上空隙消失、褶皱减少,胶层变均匀,可有效防止水分子的渗入破坏胶接,提高胶合强度。

4.2.7 FT-IR 分析

大豆蛋白基胶黏剂和酚醛树脂增强改性大豆蛋白基胶黏剂的 FT-IR 谱图如图 4-9 所示。大豆蛋白基胶黏剂谱图表明,肽键的吸收带如下:在 1658 cm^{-1} 吸收带的 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩峰 (amide I)、在 1535 cm^{-1} 吸收带的 $\text{N}-\text{H}$

弯曲振动峰 (amide II)、在 1240 cm^{-1} 吸收带的 C-N 伸缩峰和 N-H 弯曲振动峰 (amide III)。在酚醛树脂增强改性大豆蛋白基胶黏剂谱图中, Amide I 从 1658 cm^{-1} 移动到 1660 cm^{-1} , amide II 从 1535 cm^{-1} 移动到 1543 cm^{-1} , amide III 从 1240 cm^{-1} 移动到 1246 cm^{-1} (红移), 说明相对于大豆蛋白基胶黏剂, 在酚醛树脂增强后胶黏剂体系存在更多无序分散状态的部分, 这是由于酚醛树脂中的氢氧化钠使大豆蛋白分子舒展, 形成大量无序分散部分而造成的。另外, 酚醛树脂增强改性大豆蛋白基胶黏剂谱图中: ① 2925 cm^{-1} 和 2874 cm^{-1} 吸收带出现较强的 $-\text{CH}_2-$ 中 C-H 的振动峰; ② 在 $1000\sim 850\text{ cm}^{-1}$ 指纹区出现多取代基苯环的特征吸收峰。这两点变化表明, 酚醛树脂通过形成大量的 $-\text{CH}_2-$ 基团与大豆蛋白分子相连, 可能发生的反应如图 4-10 所示。



A—大豆蛋白基胶黏剂; B—酚醛树脂增强改性大豆蛋白基胶黏剂

图 4-9 FT-IR 谱图

Fig. 4-9 FT-IR spectrums of adhesives with different formulations

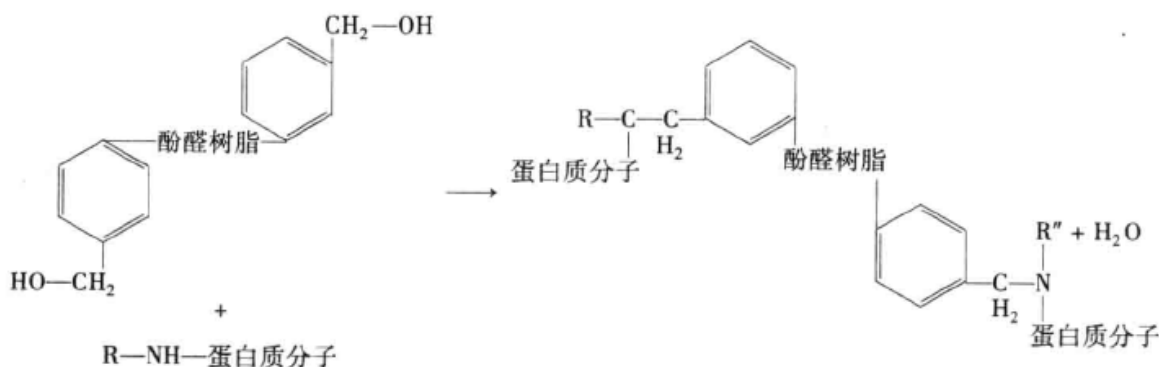


图 4-10 酚醛树脂与大豆蛋白分子反应式

Fig. 4-10 Reaction of phenol formaldehyde resin and soy protein

4.2.8 正交试验结果

正交试验实验设计和结果见表4-5。热压温度水平选取范围参照DSC实验分析,为130~160℃,其他因素水平选取范围参照普通酚醛树脂热压工艺。

表4-5 正交试验结果

Table 4-5 Bond strength and formaldehyde emission of the plywood samples fabricated based on orthogonal experimental design

序号	热压温度/ ℃	热压时间/ (s · mm ⁻¹)	热压压力/ MPa	单面涂胶量/ (g · m ⁻²)	胶合强度/ MPa	标准偏差	甲醛释放量/ (mg · L ⁻¹)	标准偏差
1	130	50	0.6	140	0.20	0.06	2.44	0.01
2	130	60	0.8	160	0.32	0.08	2.18	0.02
3	130	70	1.0	180	0.40	0.05	2.15	0.01
4	130	80	1.2	200	0.59	0.07	1.40	0.01
5	140	50	0.8	180	0.53	0.09	2.05	0.01
6	140	60	0.6	200	0.68	0.05	2.11	0.00
7	140	70	1.2	140	0.84	0.03	0.79	0.01
8	140	80	1.0	160	0.91	0.07	1.68	0.02
9	150	50	1.0	200	0.74	0.07	1.86	0.00
10	150	60	1.2	180	0.98	0.05	1.12	0.02
11	150	70	0.6	160	0.78	0.06	0.64	0.01
12	150	80	0.8	140	0.81	0.00	0.50	0.01
13	160	50	1.2	160	1.09	0.05	0.51	0.02
14	160	60	1.0	140	0.91	0.04	0.34	0.01
15	160	70	0.8	200	1.22	0.03	0.50	0.01
16	160	80	0.6	180	1.18	0.05	0.39	0.01

4.2.9 热压工艺参数对胶合强度影响

热压工艺参数对酚醛树脂增强改性大豆蛋白基胶黏剂制备胶合板胶合强度的影响如图4-11所示。

(1) 热压温度曲线(图4-11a)表明,胶合板胶合强度随热压温度(130~160℃)升高而增大,与DSC分析结果相符,高的热压温度能增加热传导速率,提高胶合板芯层温度,增加胶黏剂中水分的汽化和排出,使胶黏剂固化更完全,提高胶合板胶合强度。

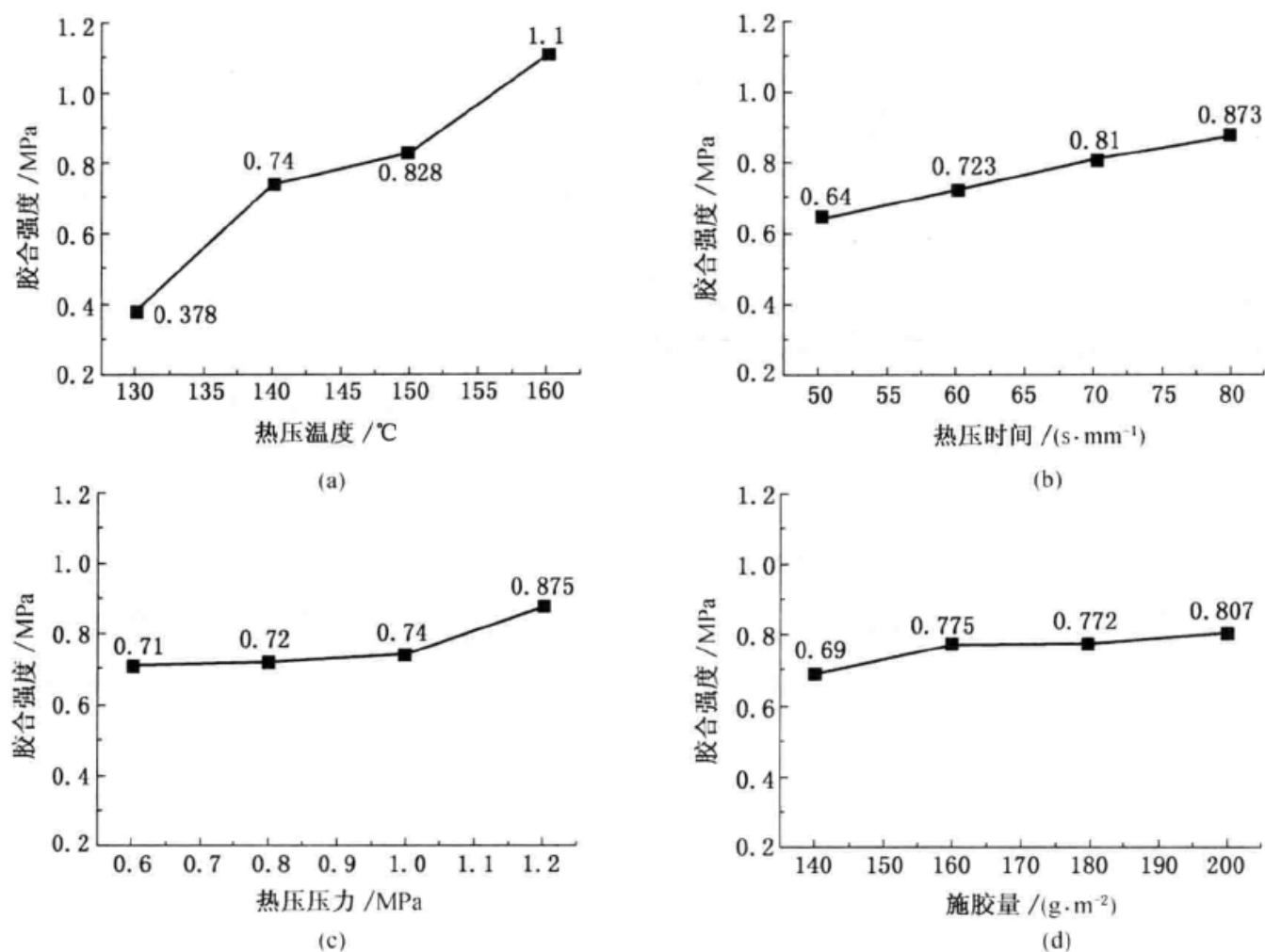


图 4-11 热压工艺参数对胶合板胶合强度影响

Fig. 4-11 Effects of hot processing parameters on bonding strength of the plywood

(2) 延长热压时间可以提高胶合板胶合强度, 图 4-11b 中的热压时间曲线也表明了这一规律, 延长热压时间有利于胶黏剂中水分排出和胶黏剂固化, 从而制备胶合板胶合强度增加。

(3) 热压压力曲线表明热压压力 (0.8 ~ 1.2 MPa) 对胶合板胶合强度影响较小, 但热压压力为 1.2 MPa 时, 胶合强度大于其他水平下的胶合强度, 较高的热压压力可以使胶黏剂分子进入木材空隙, 在固化中形成更多胶钉, 增加机械结合力, 提高胶合板胶合强度。

(4) 施胶量曲线表明胶合板胶合强度随施胶量增加而增加, 当施胶量大于 160 g/m² 时, 胶合板胶合强度随施胶量增加维持不变。施胶量为 145 g/m² 时, 由于酚醛树脂增强改性大豆蛋白基胶黏剂固体含量较低 (36.3%), 平均分子量较大, 胶黏剂在胶合板中分布不均匀, 造成胶接缺陷, 影响胶合强度。增加施胶量有利于增加木材和胶黏剂分子的接触面积, 增加机械结合和界面分

子间作用力，提高胶合板胶合强度。

由直观分析，各因素对酚醛树脂增强改性大豆蛋白基胶黏剂制备胶合板胶合强度影响顺序为热压温度>热压时间>施胶量>热压压力。

根据方差分析 ($\alpha=0.05$) 的结果，热压温度 (120 ~ 150 $^{\circ}\text{C}$) 和热压时间 (50 ~ 80 s/mm) 对酚醛树脂增强改性大豆蛋白基胶黏剂制备胶合板胶合强度具有显著影响，其他因素在所选的水平范围内无显著影响。

4.2.10 热压工艺参数对甲醛释放量影响

图 4-12 所示为热压工艺参数对酚醛树脂增强改性大豆蛋白基胶黏剂制备胶合板甲醛释放量的影响。热压温度曲线 (4-12a) 表明，在 130 ~ 160 $^{\circ}\text{C}$ 的热压温度范围内，制备胶合板甲醛释放量随热压温度的升高而降低。较高的热压温度有利于胶黏剂固化，降低固化后胶层残存的游离甲醛，从而降低胶合板甲醛释放量。热压时间曲线 (4-12b) 表明胶合板甲醛释放量随热压时间 (50 ~ 80 s/mm) 延长而降低，长时间的热压有利于胶黏剂固化，从而减少胶

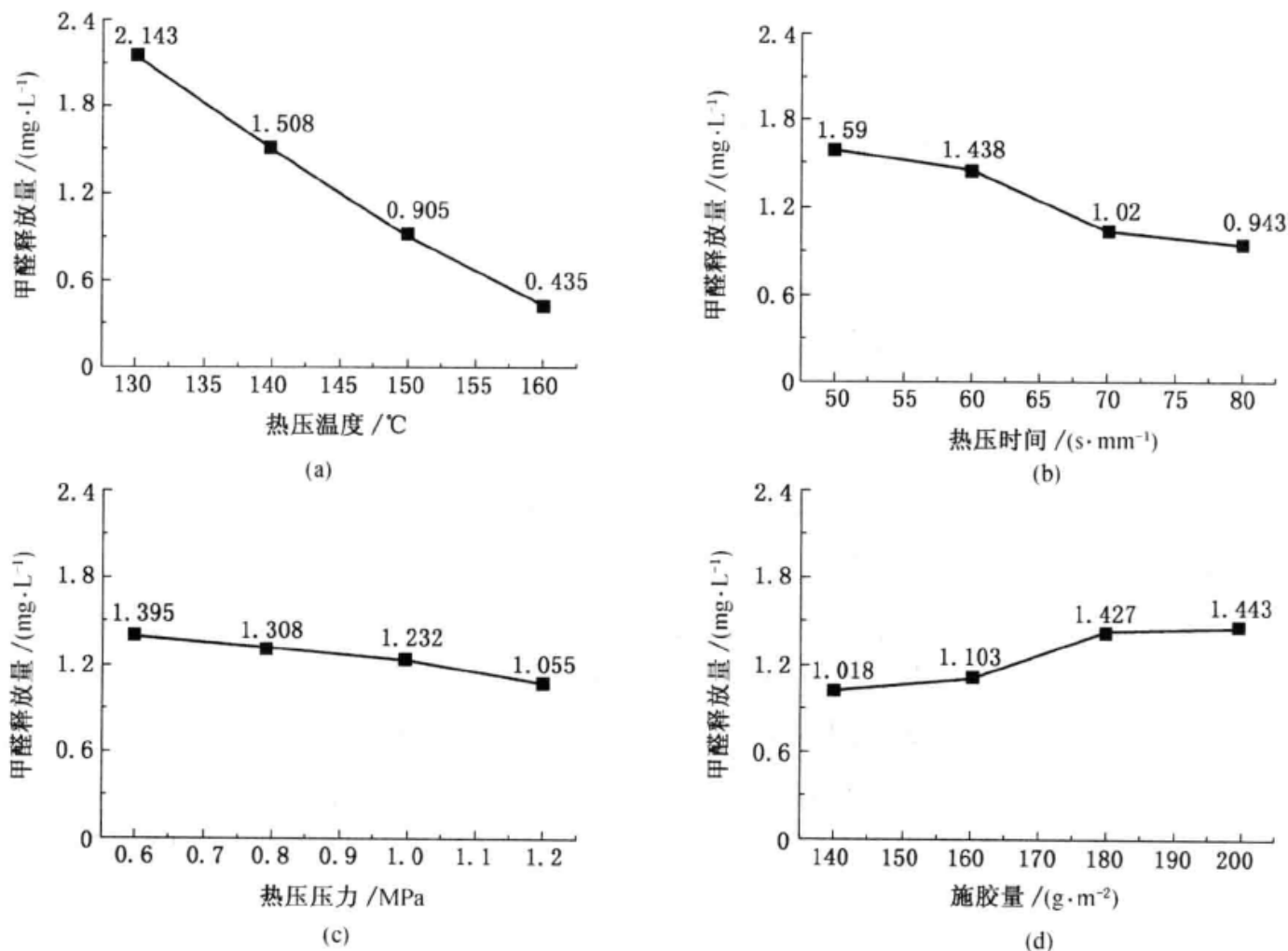


图 4-12 热压工艺参数对胶合板甲醛释放量影响

Fig. 4-12 Effects of hot processing parameters on formaldehyde emission of the plywood

层中游离甲醛。热压压力曲线（图 4-12c）表明热压压力（0.6 ~ 1.2 MPa）对胶合板甲醛释放量的影响很小，但较高的热压压力有利于降低胶合板甲醛释放量，较高的热压压力使固化后胶层更加致密，使残留的游离甲醛难以释放，甲醛释放量下降。施胶量曲线（图 4-12d）表明随着涂胶量增大，胶合板甲醛释放量增加。这是因为较高的施胶量带入胶合板更多的游离甲醛，这些甲醛在热压过程中不能完全反应，热压后胶层残留的甲醛缓慢释放增加了胶合板甲醛释放量。

由直观分析可得各因素对酚醛树脂增强改性大豆蛋白基胶黏剂制备胶合板甲醛释放量的影响顺序为热压温度 > 热压时间 > 施胶量 > 热压压力。

根据方差分析（ $\alpha = 0.05$ ），热压温度（120 ~ 150 °C）和热压时间（50 ~ 80 s/mm）对酚醛树脂增强改性大豆蛋白基胶黏剂制备胶合板的甲醛释放量具有显著影响，其他因素在所选的水平范围内无显著影响。

4.2.11 优化工艺验证

根据上述实验结果分析、平衡酚醛树脂增强改性大豆蛋白基胶黏剂制备胶合板胶合强度和甲醛释放量，以及达到节约能源的目的，优化热压工艺参数见表 4-6。在此工艺条件下制备胶合板胶合强度和甲醛释放量分别为 1.30 MPa 和 0.30 mg/L，比优化前胶合强度提高 18.2%，甲醛释放量降低了 8.8%，制备的胶合板满足 II 类板耐水性要求和甲醛释放量 E_0 级标准要求。与 MUF 树脂增强大豆蛋白基胶黏剂优化工艺下制备胶合板相比，胶合强度提高 10%，甲醛释放量升高了 36%，因此，本研究利用多元胺改性酚醛树脂增强大豆蛋白基胶黏剂，进一步降低甲醛释放量。

表 4-6 优化热压工艺下制备胶合板胶合强度和甲醛释放量

Table 4-6 Bonding strength and the formaldehyde emission of the plywood fabricated under the optimum hot pressing parameters

热压温度/°C	热压时间/ (s · mm ⁻¹)	热压压力/ MPa	单面施胶量/ (g · m ⁻²)	胶合强度/ MPa	甲醛释放量/ (mg · L ⁻¹)
160	80	1.2	160	1.30	0.30

4.2.12 多元胺改性实验

表 4-7 所示为在胶黏剂中添加不同量的多元胺对制备胶合板胶合强度和甲醛释放量的影响。随着多元胺添加量增加，制备胶合板甲醛释放量明显下降，因为在热压过程中多元胺能反应掉酚醛树脂中的游离甲醛从而降低胶合板

的甲醛释放量,在多元胺添加量为 3 g 时,制备胶合板甲醛释放量为 0.13 mg/L,与大豆蛋白基胶黏剂制备胶合板甲醛释放量相当,满足甲醛释放量 E_0 级标准要求,与 MUF 树脂增强后胶黏剂相比,APF 增强改性大豆蛋白基胶黏剂制备胶合板的甲醛释放量下降 41%。

表 4-7 多元胺加入量对制备胶合板胶合强度和甲醛释放量的影响

Table 4-7 Effects of urea on the bonding strength and formaldehyde emission

序号	酚醛树脂增强改性 大豆蛋白基胶黏剂/g	多元胺/ (g · 100g ⁻¹)	胶合强度/ MPa	甲醛释放量/ (mg · L ⁻¹)
1	100	0	1.30	0.31
2	100	1	1.21	0.21
3	100	2	1.16	0.16
4	100	3	1.03	0.13
5	100	4	0.85	0.13
6	100	5	0.67	0.11

制备胶合板胶合强度随多元胺添加量增加而降低,归因于添加多元胺在固化反应过程中形成的不稳定的化学键。在多元胺添加量为 3 g 时,制备胶合板胶合强度为 1.03 MPa,满足 II 类板标准要求。

4.3 小结

(1) 酚醛树脂对大豆蛋白基胶黏剂增强效果显著,添加量为 30% 时,胶黏剂耐水胶接性能提高 1.15 倍,制备胶合板胶合强度从 0.51 MPa 提高到 1.1 MPa,制备胶黏剂固体含量为 36.3%,黏度为 25329 cP。

(2) DSC 分析表明,酚醛树脂增强改性大豆蛋白基胶黏剂在 130 ~ 160 ℃ 出现明显固化放热峰。

(3) SEM 图像表明酚醛树脂增强改性大豆蛋白基胶黏剂固化截面空隙消失、褶皱减少、表面变光滑。

(4) 热压温度 (120 ~ 150 ℃) 和热压时间 (50 ~ 80 s/mm) 对酚醛树脂增强改性大豆蛋白基胶黏剂制备胶合板胶合强度和甲醛释放量有显著影响。随着热压温度升高和热压时间延长,胶合板胶合强度增大,甲醛释放量降低。

(5) 优化热压工艺参数如下:单面涂胶量为 160 g/m²,热压温度为 160 ℃,热压时间为 80 s/mm,热压压力为 1.2 MPa。此工艺下制备胶合板胶

合强度为 1.30 MPa，甲醛释放量为 0.30 mg/L。比未优化前制备胶合板胶合强度提高 18.2%，甲醛释放量降低 8.8%。

(6) 添加 2.9% 的多元胺可有效降低酚醛树脂增强改性大豆蛋白基胶黏剂制备胶合板甲醛释放量至 0.13 mg/L，胶合强度为 1.03 MPa，制备胶合板甲醛释放量接近实木。

(7) 相对于 MUF 树脂增强剂，APF 树脂增强剂增强效果更明显，制备胶合板甲醛释放量更低。

5 改性丙烯酸聚合物增强改性大豆蛋白基胶黏剂

本书第3~4章中,用“醛类”增强剂增强大豆蛋白基胶黏剂取得了较好成果,同时引入了未反应的游离甲醛,制备人造板甲醛释放不可避免。因此利用非“醛类”增强剂制备无醛大豆蛋白基胶黏剂是大豆蛋白基胶黏剂的研究趋势。

Acrodur DS3530 是巴斯夫公司生产的一种环保型单组分胶黏剂,主要成分为水基无醛自交联丙烯酸聚合物,具有交联密度高、胶黏性能好等特点,其固化基于多元酸和多元醇在高温下的交联反应,反应中唯一的副产物是水,环保、安全,主要应用于胶接木纤维或者洋麻纤维等天然纤维制备轻质复合材料,如门衬板、储物间隔板、汽车内饰材料等。

一般自交联丙烯酸聚合物固化机理为分散体经过干燥水分蒸发使分散的粒子变形并且形成均匀的聚合物薄膜,经过加热粒子间相边界消失,离子内活性基团发生交联反应成网状结构,其过程如图5-1所示。



图5-1 一般自交联丙烯酸聚合物固化机理

Fig. 5-1 Cure mechanism of the general self crosslinking polyacrylic

Acrodur DS3530 是以苯乙烯和聚丙烯酸酯为核心和多羧基酸为外壳的粒子,经过干燥使水分蒸发后在室温下可形成两相的热塑性薄膜,经过加热处理,多元酸项发生交联形成热固性树脂。其固化过程如图5-2所示。

该水溶性丙烯酸聚合物的热固化特性、固化后良好的耐候性和耐热性、胶黏剂分子上有大量活性官能团等特点,使其可作为大豆蛋白基胶黏剂的增强剂。利用水溶性丙烯酸聚合物增强大豆蛋白基胶黏剂的相关研究未见报道。

本章实验利用十二烷基硫酸钠(SDS)改性大豆蛋白基胶黏剂,用改性丙烯酸聚合物水溶液(PAA)增强改性大豆蛋白基胶黏剂,制备松木胶合板,

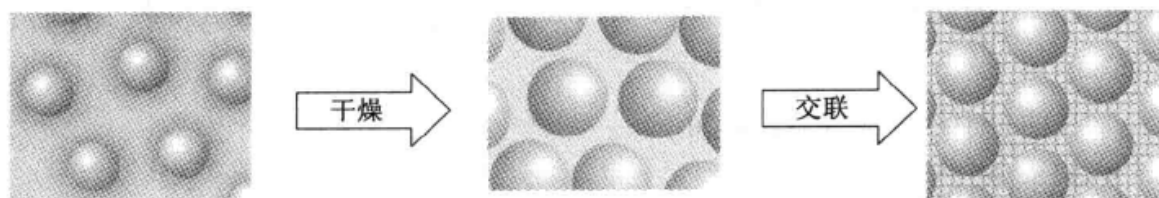


图 5-2 Acrodur DS3530 固化机理

Fig. 5-2 Curing mechanism of Acrodur DS3530

按照美国三循环浸泡法测试其耐水性；研究了胶黏剂组分对胶黏剂黏度、固体含量和胶合板耐水性的影响；用傅里叶红外（FT-IR）和扫描电子显微镜（SEM）表征固化后胶黏剂的功能基团变化和胶接断面的特征。

5.1 材料与方法

5.1.1 材料

（1）豆粕主要成分：蛋白含量为 43%~48%，糖类含量为 30%~34%，水分含量为 8%~10%，纤维含量为 3%~5%，灰分含量为 5%~7%，脂肪含量为 0.2%~0.8%。购自 Ware Milling Incorporated Company（Mississippi, USA），机械粉碎成粉末（250 目）。

（2）改性聚丙烯酸溶液（PAA）购自美国 BASF 公司，型号为 DS3530，主要参数：黏度为 300 cP，固体含量为 49.1%，外观为棕褐色黏性液体，pH 值为 5.5。

（3）十二烷基硫酸钠（SDS）、氢氧化钠（NaOH）购自美国 Fisher Scientific 公司，分析纯，纯度为 99%。

（4）松木单板尺寸为 150 mm × 150 mm × 8 mm，含水率为 8%，购自密西西比州当地胶合板工厂。

5.1.2 大豆蛋白基胶黏剂制备

（1）将 28 g 豆粕在室温下加入 72 g 水中高速搅拌 20 min 制备大豆蛋白基胶黏剂（胶黏剂 A）。

（2）在 100 g 胶黏剂 A 中加入 1 g SDS 搅拌 30 min，制备大豆蛋白/SDS 胶黏剂（胶黏剂 B）。

（3）将 80 g 胶黏剂 B 与 20 g 的聚丙烯酸溶液（PAA）室温下搅拌 20 min，用 40% 的 NaOH 调节混合体系 pH 值为 6.8 ± 0.3 制备大豆蛋白/SDS/PAA 胶黏剂（胶黏剂 C）。

（4）将 80 g 胶黏剂 A 与 20 g 的聚丙烯酸溶液（PAA）室温下搅拌 20 min

后用 40% 的 NaOH 调节 pH 值为 6.8 ± 0.3 ，制备大豆蛋白/PAA 胶黏剂（胶黏剂 D）。

（5）单独使用 PAA 为胶黏剂 E。

5.1.3 胶黏剂性能测试

（1）固体含量测试同 3.1.5。

（2）黏度测定。用美国布氏旋转黏度计，选用 1 号转子，转速为 1 rpm，在 20 ℃ 下 2 min 内测取 5 次数据，后取平均值为最终黏度数据。

5.1.4 胶合板制备与测试

1. 胶合板制备

将胶黏剂均匀地涂在含水率为 $(8 \pm 2)\%$ 单板上，第二层和第三层单板单面涂胶，三层单板纵横交错组坯，1.0 MPa 冷压 15 min 后热压成型，制备尺寸为 $150 \text{ mm} \times 150 \text{ mm} \times 24 \text{ mm}$ 三层胶合板，热压工艺参数如下：施胶量为单面 180 g/m^2 ，热压温度为 150 ℃，热压时间为 60 s/mm，热压压力为 1.0 MPa。制备胶合板放置于通风环境下 24 h 后进行耐水性测定。每一种胶黏剂压制 5 块胶合板。

2. 胶合板耐水性测试

胶合板耐水性测试参照美国国家标准 II 类胶合板耐水性测试要求（ANSI/HPVA HP-1—2004）。10 块尺寸为 2 英寸 \times 5 英寸（1 英寸 = 0.0254 m）的试样均匀取自制备的胶合板各个部分，浸入温度为 $(24 \pm 3)^\circ\text{C}$ 的水中 4 h，然后在 49 ~ 52 ℃ 的通风环境下干燥 19 h，最终干燥的试样含水率在 4% ~ 12%，此为一个循环。重复上述实验步骤三次，每个循环结束后观察试样的外表状态，直到三个循环结束。判断是否通过 II 类胶合板耐水性测试的标准为：在经过第一个循环测试后 95% 的试样没有分层，经过第三个循环测试后，85% 的试样没有分层。判断是否分层的标准为：如果试样任何一个边缘两块单板之间的连续裂缝大于 2 英寸，或者缝隙深度大于 0.25 英寸，被视为没有通过测试。

5.1.5 仪器分析

1. 差示扫描量热仪（DSC）测试

用 SETARAM DSC-131 分析 PAA 增强改性大豆蛋白基胶黏剂前后在升温过程中胶黏剂的热行为。将 6 ~ 10 g 胶黏剂样品放入直径为 1 cm 的玻璃瓶，在 -60 ℃ 下预冻 30 min 后抽真空 24 h，取 5 ~ 10 mg 放入开口铝制样品池中。程序升温从 25 ℃ 到 300 ℃，升温速率为 10 ℃/min。通氮气保护防止热氧化，氮气流速为 10 mL/min。

2. 傅里叶红外（FT-IR）测试

同 3.1.6。

3. 扫描电镜 (SEM) 分析

称取 20 g 胶黏剂样品置于直径 5 cm 的玻璃器皿, 放入 140 ℃ 的烘箱中烘至恒重备用。取固化胶黏剂断面, 用自动喷金设备 Q150T S (Quorum Technologies Ltd., UK) 对截面喷金处理, 喷金厚度 10nm, 后用扫描电子显微镜 JSM-6500F (JEOL USA Inc., Peabody, MA) 进行电镜扫描。

5.2 结果与讨论

5.2.1 胶合板耐水性分析

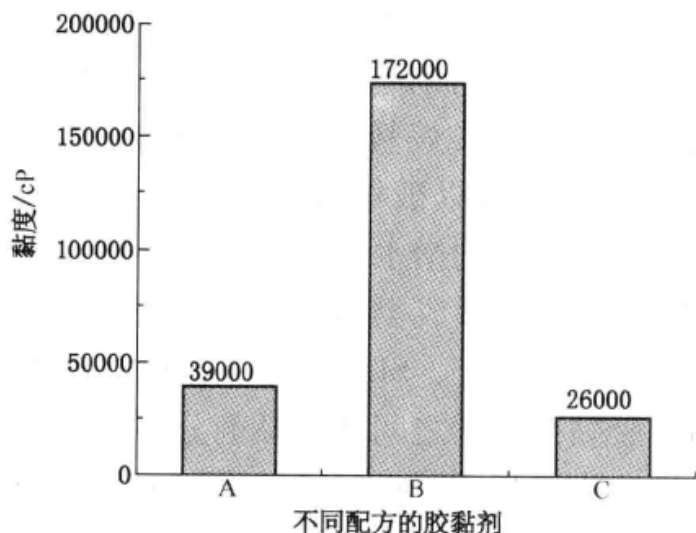
耐水性是木材胶黏剂的一个重要性能参数, 决定胶黏剂使用的耐久性。表 5-1 所示为胶黏剂 A、B、C、D、E 制备胶合板耐水性测试结果。胶黏剂 A 制备胶合板试样在第一个循环后 10 块中有 6 块通过测试, 经过第三个循环后全部试样分层而失败, 说明胶黏剂 A 耐水性差。十二烷基硫酸钠 (SDS) 是一种分散剂, 也是一种有效的蛋白质变性剂。SDS 可以破坏大豆蛋白分子空间结构, 使蛋白质分子舒展, 暴露蛋白质分子侧链上的憎水性基团, 这些憎水性基团可以与 SDS 分子上的疏水性基团相互作用, 形成类似胶团的疏水性区域, 增加了胶黏剂疏水性, 提高了胶黏剂耐水性。另外, SDS 的分散作用, 使蛋白质分子在舒展过程中均匀分散, 增加了胶黏剂分子之间和胶黏剂分子与木材之间的接触面, 增加了分子间作用力, 进一步提高了胶接强度, 增加了胶黏剂的耐水性。实验结果表明, 加入 SDS 后, 胶黏剂 B 制备的 10 块胶合板试样中有 9 块通过第一个循环测试, 最终有 3 块试样通过第三个循环测试。加入 PAA 后, 胶黏剂 C 制备的 10 块胶合板试样全部通过第一个循环测试, 并且有 9 块试样通过第三个循环测试, 满足美国 II 类板标准要求 (ANSI/HPVA HP-1—2000)。胶黏剂 D 制备胶合板测试结果中, 4 块试样通过第三个循环测试, 说明 SDS 对大豆蛋白分子变性是必需的。蛋白质分子舒展、内部活性基团暴露, 增加与 PAA 作用的基团数量和接触面积, 增强效果更加明显。胶黏剂 E 制备胶合板试样在第一个循环测试后全部分层而失败, 由于 PAA 分子量小, 热压过程中渗入木材空隙, 固化后不能产生足够交联, 造成胶接缺陷, 导致耐水性差。但当胶黏剂 E 和胶黏剂 B 混合后 (胶黏剂 C) 制备胶合板具有较高的耐水性, 说明在热压过程中, 一方面, PAA 可以与大豆蛋白分子上活性基团反应, 增加胶黏剂固化交联密度, 提高胶黏剂耐水性; 另一方面, 蛋白质分子量大, 可以有效阻止 PAA 的透胶现象, 并与 PAA 共同作用形成更强的机械结合力, 从而进一步提高制备胶合板耐水性。

表 5-1 不同胶黏剂制备胶合板耐水性

Table 5-1 Water resistance of plywood specimens bonded with adhesives with different formulations

序号	胶 黏 剂	第一个循环	第二个循环	第三个循环	通过/失败
A	大豆蛋白基胶黏剂	6/10	3/10	0/10	失败
B	大豆蛋白/SDS 胶黏剂	9/10	6/10	3/10	失败
C	大豆蛋白/SDS/PAA 胶黏剂	10/10	10/10	9/10	通过
D	大豆蛋白/PAA 胶黏剂	10/10	8/10	4/10	失败
E	PAA 胶黏剂	0/10	—	—	失败

注：“/”前面数字表示该循环结束后通过测试的胶合板试件的数量，后面数字表示为测试试件总数。



A—大豆蛋白基胶黏剂；B—大豆蛋白/SDS 胶黏剂；

C—大豆蛋白/SDS/PAA 胶黏剂

A—Soybean meal adhesive; B—Soybean meal/SDS adhesive; C—Soybean meal/SDS/PAA adhesive

图 5-3 胶黏剂 A、B、C 的黏度

Fig. 5-3 Apparent viscosity of the adhesives

5.2.2 黏度分析

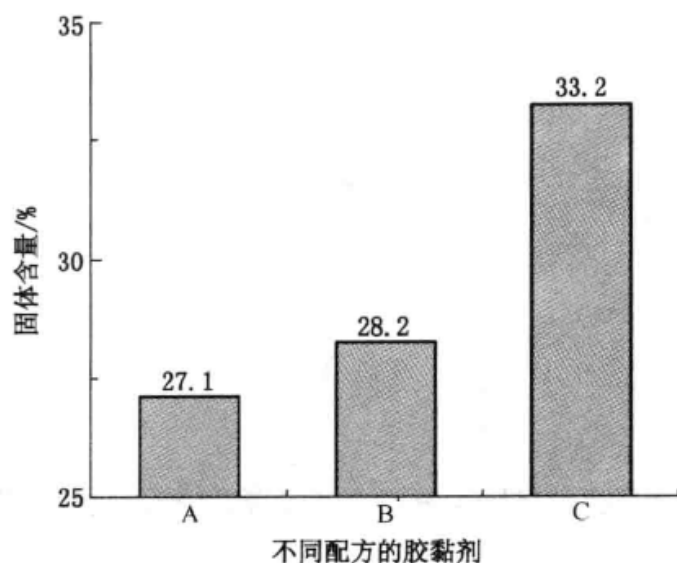
黏度是胶黏剂的重要参数，其决定胶黏剂施胶性能，也影响胶黏剂的胶接性能。大豆蛋白基胶黏剂黏度高，尤其是在变性后，造成施胶困难，同时使胶黏剂在热压过程中分布不均匀，可导致胶合强度下降。胶黏剂 A、B、C 的黏度如图 5-3 所示。加入 SDS 使蛋白质分子变性后，胶黏剂 B 的黏度急剧增加约 3.4 倍，从 39000 cP 增加到 172000 cP，其对黏度作用较 NaOH 弱。SDS 可使蛋白质分子解聚、伸展，造成蛋白质分子膨胀，有效体积增加，

分子间距离减小，导致蛋白质分子间作用力增大，分子难以移动，表现为黏度增大。混入 PAA 后，胶黏剂 C 黏度减少约 84.9%，从 172000 cP 降低到 26000 cP，甚至比胶黏剂 A 黏度低 35.9%。PAA 的低黏度（300 cP）使混合后胶黏剂体系黏度有所下降，另外 PAA 有很强的分散作用，可以有效降低蛋白质分子间的作用力，进一步降低胶黏剂体系的黏度。PAA 较 MUF 和 APF 树脂增强剂有显著的降黏作用，效果较 PEG 稍弱。

5.2.3 固体含量分析

胶黏剂低固体含量会带入人造板大量水分，这些水分在热压过程中排出破

坏胶接, 导致人造板胶合强度降低。因此, 木材胶黏剂需要达到一定的固体含量, 文献显示大豆蛋白基胶黏剂的固体含量一般在 32% ~ 36%。图 5-4 所示为胶黏剂 A、B、C 的固体含量。前期实验表明对于胶黏剂 A 如果加入豆粕的比例大于 30%, 胶黏剂体系黏度会大幅上升, 胶黏剂丧失流动性, 甚至难以搅拌, 使其他改性剂难以均匀分散, 这也是胶黏剂 A 制备胶合板耐水性差的原因。由于加入 SDS 的量较少, 胶黏剂 B 固体含量提高较少, 从 27.1% 提高到 28.2%。PAA 具有较高的固体含量 (49.1%), 混入 20% 的 PAA 后, 胶黏剂 C 的固体含量提高约 15%, 从 28.2% 提高到 33.2%, 同时制备胶合板的耐水性提高了约 60%。固体含量提高增加胶黏剂和木材的接触面积, 增强分子作用力, 并且有利于形成更多胶钉, 增加机械结合力, 提高胶黏剂耐水性。一般来说, 胶黏剂固体含量提高的同时, 胶黏剂黏度相应增加。本实验结果表明, 胶黏剂固体含量提高的同时其黏度下降 (图 5-3), 原因为 PAA 较强的分散性能抵消了固体含量上升带来的黏度的增加, 并且导致了黏度进一步下降。



A—大豆蛋白基胶黏剂; B—大豆蛋白/SDS 胶黏剂;

C—大豆蛋白/SDS/PAA 胶黏剂

A—Soybean meal adhesive; B—Soybean meal/SDS

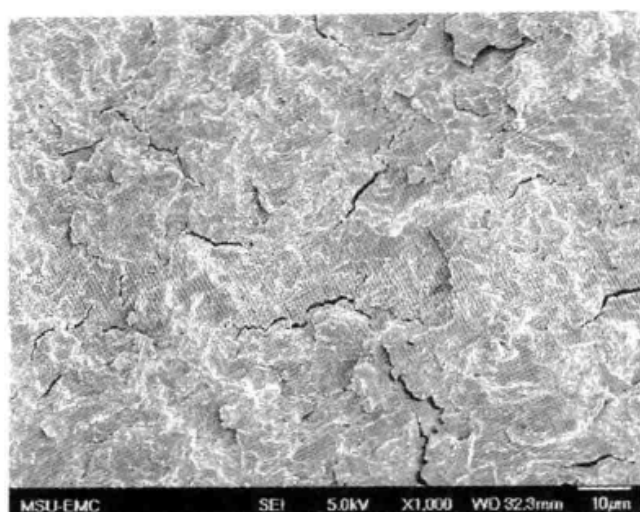
adhesive; C—Soybean meal/SDS/PAA adhesive

图 5-4 胶黏剂 A、B、C 的固体含量

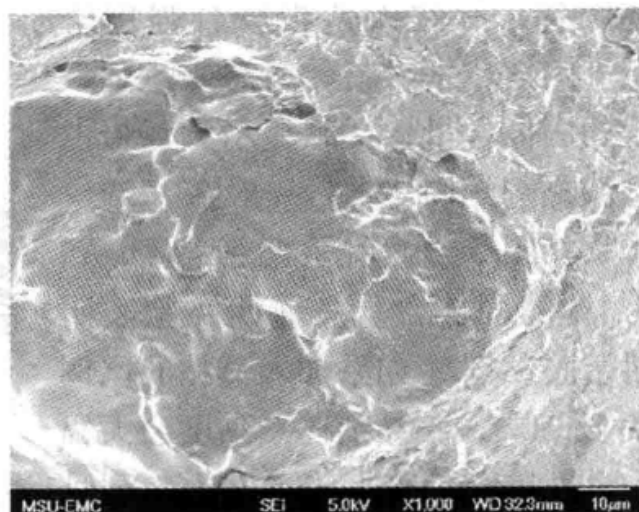
Fig. 5-4 Solid contents of the different adhesives

5.2.4 SEM 分析

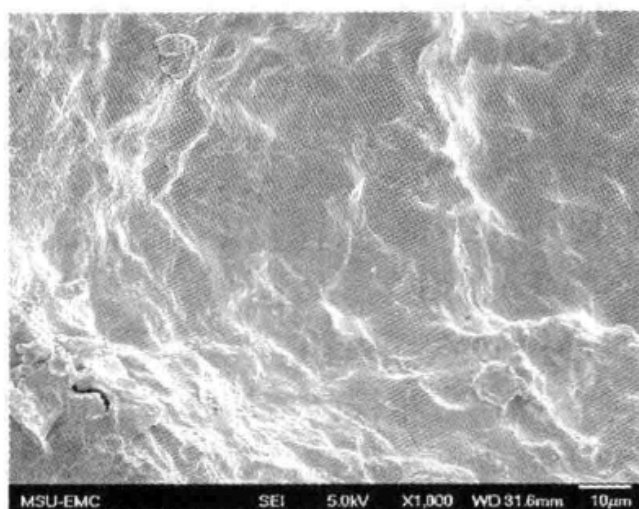
固化后胶黏剂 A、B、C 截面的 SEM 扫描图像如图 5-5 所示。从胶黏剂 A 固化后截面图像可以发现大量的空隙和裂痕存在, 并且表面褶皱较多。环境中的水分容易进入固化后胶层的空隙和裂纹, 膨胀破坏胶合, 并且大量褶皱的存在更有利于水分的附着, 因此胶黏剂 A 耐水性差。SDS 改性后, 胶黏剂 B 固化后截面图像表明, 与胶黏剂 A 截面相比裂纹消失, 空隙和褶皱大量减少, 表面变平滑。加入 PAA 后, 在胶黏剂 C 固化后的截面图像上, 空隙和裂纹消失, 表面褶皱进一步减少, 表面平滑度进一步增加。空隙、裂纹和表面褶皱减少, 表面变得平滑, 有利于防止水分的侵入和附着, 提高固化后胶层的耐水性。



(a) 胶黏剂 A 截面的 SEM 扫描图像



(b) 胶黏剂 B 截面的 SEM 扫描图像



(c) 胶黏剂 C 截面的 SEM 扫描图像

图 5-5 固化后胶黏剂 A、B、C 截面的 SEM 扫描图像

Fig. 5-5 Cross sections of the cured adhesives with different formulations

5.2.5 FT-IR 分析

胶黏剂 A、B、C 的红外谱图如图 5-6 所示。胶黏剂 A 的谱图表明肽键的吸收带如下：在 1650.5 cm^{-1} 吸收带是 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩峰 (amide I)、在 1535.2 cm^{-1} 的吸收带为 $\text{N}-\text{H}$ 的弯曲振动峰 (amide II)，在 1400.6 cm^{-1} 的吸收带为 $\text{C}-\text{N}$ 的伸展峰。在胶黏剂 C 的谱图中，amide II 峰从 1535.2 cm^{-1} 移动到 1572.2 cm^{-1} (红移) 表明相比于胶黏剂 A，在胶黏剂 C 中有较多伸展和自由分散分子状态存在，这说明由于 SDS 和 PAA 的加入，胶黏剂 C 中蛋白质分子被解聚和伸展并且均匀分散。相比于胶黏剂 A 的谱图，胶黏剂 C 谱图中 amide II 的吸收峰变得比 amide I 吸收峰高，在 1400.6 cm^{-1} 处的 $\text{C}-\text{N}$ 的伸展

峰变得和位于 1058 cm^{-1} 处的吸收峰高度相同。这两点说明与胶黏剂 A 相比，在固化的胶黏剂 C 中存在更多的肽键，即 PAA 与大豆蛋白分子通过肽键连接，增加胶黏剂体系固化的交联密度，从而使胶黏剂耐水性提高。可能的反应如图 5-7 所示。

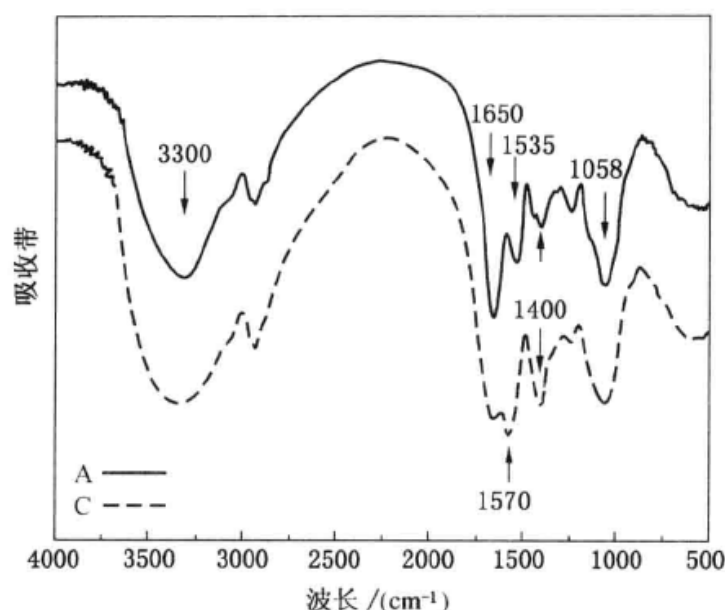


图 5-6 胶黏剂 A 和 C 的红外谱图

Fig. 5-6 FT-IR spectrum of the adhesive with different formulations

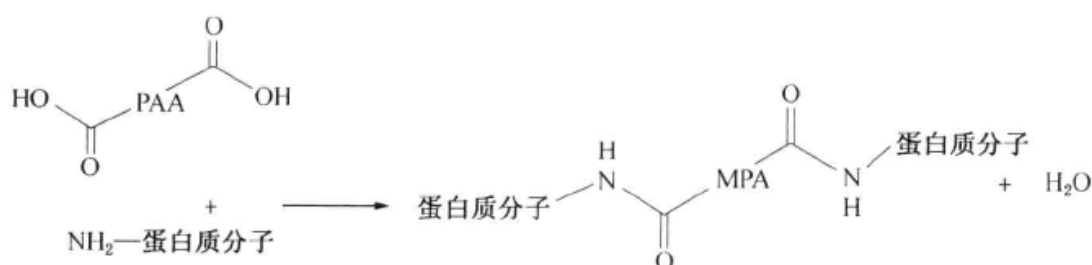


图 5-7 PAA 与大豆蛋白分子反应式

Fig. 5-7 Reaction between PAA and soy protein

5.3 小结

- (1) SDS 可提高大豆蛋白基胶黏剂耐水胶接性能约 30%。
- (2) 用 PAA 增强改性大豆蛋白基胶黏剂，胶黏剂黏度降低 84.9%，从 172000 cP 到 26000 cP，固体含量 33.2%，增加 15.1%，制备胶合板耐水性提高约 60%，满足美国 II 类板标准要求。
- (3) SEM 扫描图像表明，PAA 增强大豆蛋白基胶黏剂固化后截面没有裂

缝和空隙，表面褶皱少，平滑度高。

(4) FT-IR 分析表明 PAA 以肽键和大豆蛋白分子相连。

(5) 与 MUF 和 APF 树脂增强剂相比，PAA 增强剂增强效果介于两者之间，制备胶黏剂不含甲醛，同时 PAA 可有效降低胶黏剂黏度，降低效果略低于降黏剂 PEG。

6 纳米纤维增强改性大豆蛋白基胶黏剂

本论文前几章研究中用 MUF 树脂、APF 树脂及 PAA 增强改性大豆蛋白基胶黏剂，存在着增强改性剂为合成树脂并且原料来源于“化石”资源的问题，MUF 树脂与 APF 树脂更存在甲醛释放的问题，为解决这些问题，本章利用纳米纤维增强改性大豆蛋白基胶黏剂，具有重要的实际应用价值与理论指导意义。

天然纤维广泛存在于自然界中，尤其在植物资源中，如木材、棉花、草类等，是一种来源丰富、可再生、环保的生物质材料。天然纤维是由纤维素、木质素和半纤维素构成，纤维素由结晶区和非结晶区构成，其结构如图 6-1 所示。把天然植物纤维中的木质素和半纤维素去掉，降低非结晶区在纤维分子中

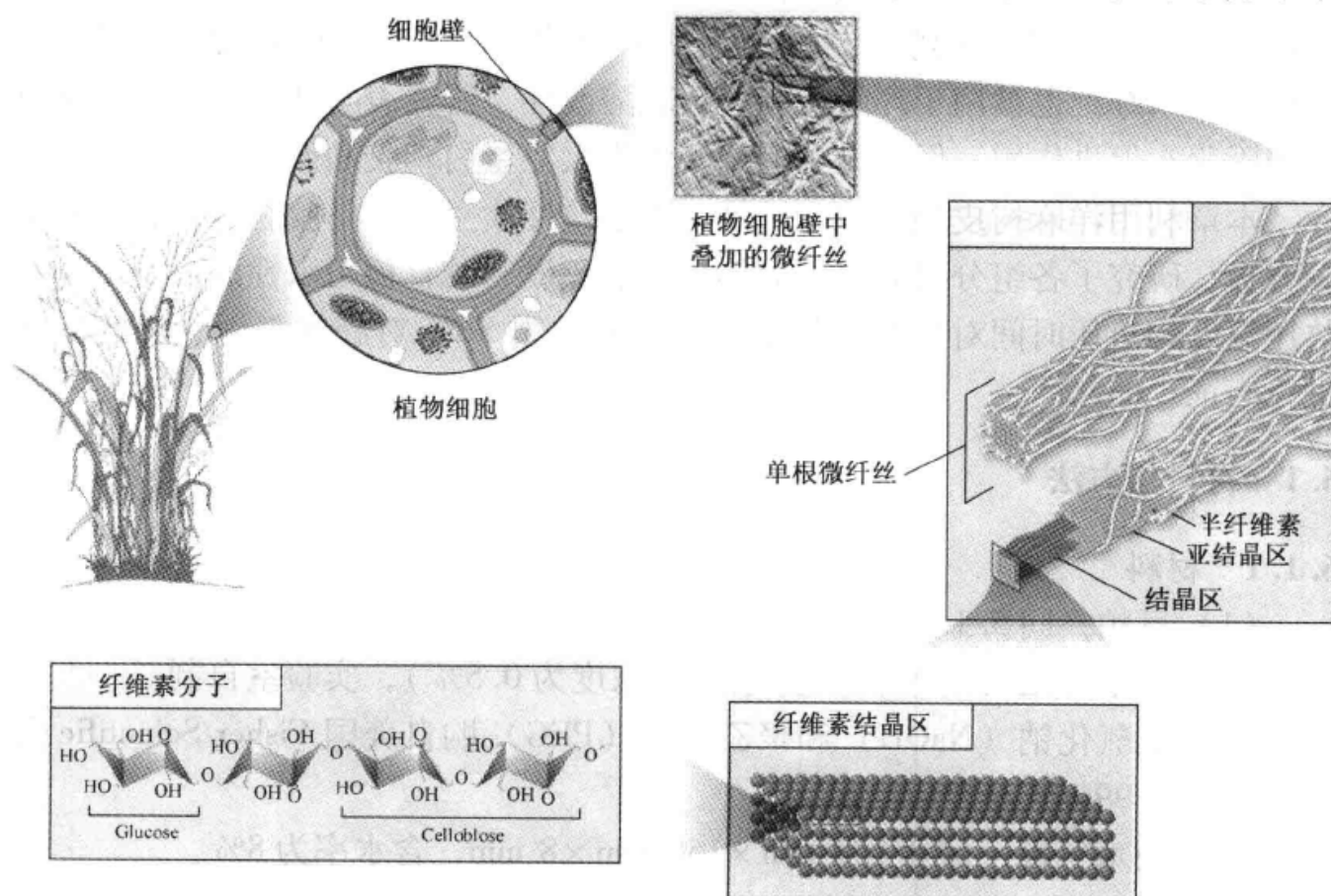


图 6-1 天然纤维的构成

Fig. 6-1 Structure of natural fibers

的含量,把纤维分子打断成结晶区含量较高的纳米级短棒,即纳米纤维。

纳米纤维与常见工程材料(铝、钢、玻璃)相比具有较高的模量和最低的密度(表6-1),其模量比钢低,约是铝和玻璃的2倍,密度在4种材料中最低,其比模量为4种材料中最高的,是一种轻质高强度材料,具有较高的利用价值,因此,近年来对纳米纤维的研究成为木材工业一个研究热点。

表6-1 工程材料与纤维素模量比较

Table 6-1 Moduli of engineering materials compared to cellulose

材 料	模量/GPa	密度/($\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$)	比模量/($\text{GPa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{Mg}^{-1}$)
铝	69	2.7	26
钢	200	7.8	26
玻璃	69	2.5	28
结晶纤维素	138	1.5	92

目前,纳米纤维主要用于制备纳米复合材料,增强原材料力学性能,如用于水溶性高分子聚乙烯醇,制造增强塑料薄膜,制备薄膜强度提高约20%;另外,纳米纤维也被用于环氧树脂、聚乳酸改性,研究表明纳米纤维对环氧树脂的固化有促进作用。但未见报道用于增强大豆蛋白基胶黏剂。

本章利用洋麻树皮制备纳米纤维,增强改性大豆蛋白基胶黏剂,制备松木胶合板,研究了各组分对胶黏剂固体含量、黏度和胶合板耐水性的影响,以及热压温度和热压时间对胶合板耐水性的影响,用SEM对胶黏剂固化后的截面进行表征。

6.1 材料与方法

6.1.1 材料

(1) 豆粕,同5.1.1。

(2) 纳米纤维(CNW)水分散液(浓度为0.5%),实验室自制。

(3) 氢氧化钠(NaOH)和聚乙二醇(PEG)购自美国Fisher Scientific公司,纯度为99%。

(4) 松木单板,尺寸150 mm×150 mm×8 mm,含水率为8%。

6.1.2 纳米纤维(CNW)制备

可用于制备纳米纤维的材料很多,如木材、竹材和一些草本植物等。洋麻是一年生或多年生草本植物,主要产于美国南部,其果实榨出的油可以食用,

也可用于制造化妆品、工业润滑剂、生物燃料；其枝干纤维含量高，如表 6-2 所示，洋麻纤维的纤维素含量为 45% ~ 57%，比木材纤维含量（38% ~ 50%）略高，可用于制造纸张和编织袋，因此洋麻纤维可作为制备纳米纤维的理想原料。

表 6-2 三种自然纤维的化学组成

Table 6-2 Chemical components of some natural fibers

纤维	化学组成/%				
	纤维素	木质素	半纤维素	灰分	胶质
洋麻	45 ~ 47	8 ~ 13	21.5	2 ~ 5	3 ~ 5
竹子	26 ~ 42	20 ~ 29	22 ~ 36	1.7 ~ 5	0.5 ~ 2.3
木材	38 ~ 50	20 ~ 30	20 ~ 25	<1	—

制备纳米纤维的方法有物理方法和化学方法。化学方法主要有酸水解法和 TEMPO 间接氧化法。物理方法主要有高压精磨机处理、均质机处理、静电喷涂法等。

本章研究采用酸水解法用洋麻树皮制备纳米纤维，步骤如下：

(1) 将洋麻树皮和 NaOH 溶液放入反应器中，高温密封条件下反应 1 h，除去纤维中的木质素和半纤维素以及其他无机物杂质。反应完成后加入乙酸调节混合液体 pH 值至中性，将纤维从混合液中滤出，用清水冲洗后烘干备用。

(2) 将第一步处理过的纤维和双氧水（ H_2O_2 ）混合，升温至 70 ℃ 反应 1 h，反复清水冲洗、烘干备用。

(3) 将第二步制得的纤维和硫酸溶液混合，在 80 ℃ 下反应 4 h 后取出，用离心机（Eppendorf Centrifuge 5810）分离硫酸溶液和纤维，并不断用蒸馏水冲洗，当体系 pH 值接近中性时，纳米纤维和微米以上级别的纤维素分离开，将纳米纤维取出备用。

制备的纳米纤维 TEM 图像如图 6-2 所示，制备纳米纤维的长度为 100 ~ 1400 nm；直径范围为 7 ~ 84 nm；纵横比范围为 5 ~ 540，平均为 19.5。

制备各阶段纤维的结晶度如图 6-3 所示，制备纳米纤维结晶度为 83.9%，相比原材料洋麻纤维的 49.9%，结晶度提高了 68%。

6.1.3 大豆蛋白基胶黏剂制备

(1) 豆粕 30 g 加入 70 g 水中搅拌 20 min 制得大豆蛋白基胶黏剂（胶黏剂 A）。

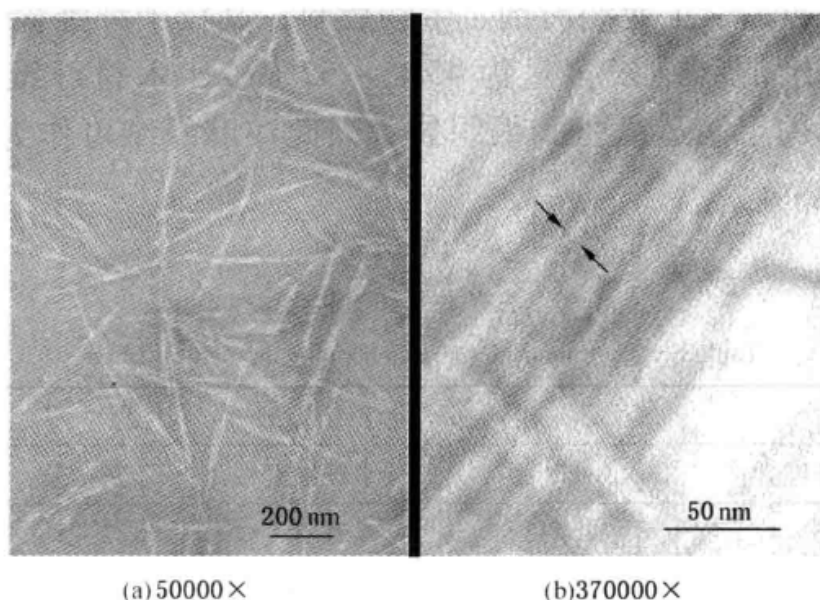
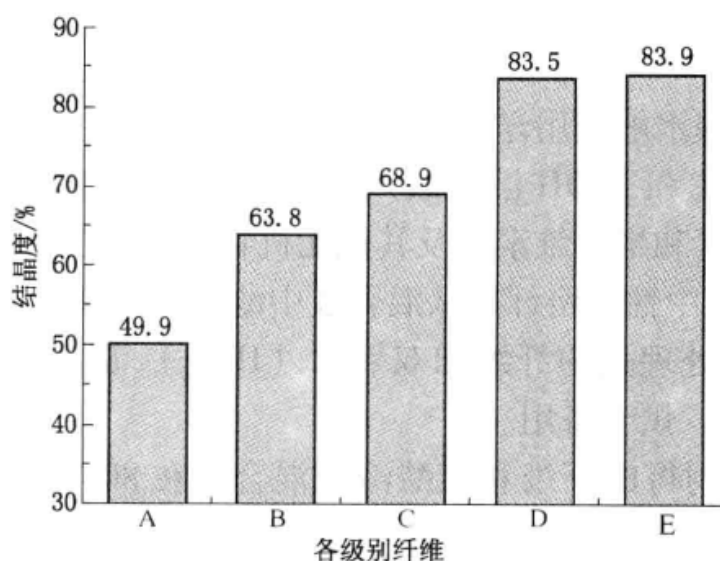


图 6-2 制备纳米纤维的透射电子显微镜 (TEM) 图像
Fig. 6-2 Transmission electron microscope (TEM) images of CNWs



A—洋麻纤维；B—碱处理后纤维；C—漂白后纤维；D—微米级纤维素；E—纳米纤维

图 6-3 纳米纤维制造各阶段纤维结晶度

Fig. 6-3 Crystallinities of the hierarchical fibers

(2) 豆粕 30 g 加入 70 g 纳米纤维分散液 (固体含量为 0.5%) 中搅拌 20 min, 制得大豆蛋白/CNW 胶黏剂 (胶黏剂 B)。

(3) 用 NaOH 调节胶黏剂 B (pH 值为 9.0) 制得大豆蛋白/CNW/NaOH 胶黏剂 (胶黏剂 C)。

(4) 将 10 g PEG 与 90 g 胶黏剂 C 混合制得大豆蛋白/CNW/NaOH/PEG 胶

黏剂（胶黏剂 D）。

（5）将 90 g 胶黏剂 A 用 40% 的 NaOH 调节 pH 值为 9.0，后加 10 g PEG 制得大豆蛋白/NaOH/PEG 胶黏剂（胶黏剂 E）。

6.1.4 胶黏剂性能测试以及胶合板制备与测试

热压时间为 90 s/mm，其余同 5.1.3 与 5.1.4。

6.1.5 扫描电镜（SEM）分析

同 5.1.5。

6.2 结果与讨论

6.2.1 胶合板耐水性分析

表 6-3 所示为胶黏剂 A、B、C、D、E 制备胶合板耐水性测试。胶黏剂 A 制备的 10 块胶合板试样只有 6 块通过第一个循环测试，并且在第三个循环测试后 10 块胶合板试样全部开裂，不能满足美国 II 类板标准要求。由于大豆蛋白分子复杂的 4 级结构使分子链非极性基团转向分子内部，极性基团转向分子外部，抵抗水分侵蚀的能力差，导致胶黏剂 A 耐水性差。

表 6-3 不同胶黏剂制备胶合板耐水性

Table 6-3 Water resistance of plywood bonded with the adhesives in different formulations

序号	胶 黏 剂	第一个循环	第二个循环	第三个循环	通过/失败
A	大豆蛋白基胶黏剂	6/10	3/10	0/10	失败
B	大豆蛋白/CNW 胶黏剂	8/10	5/10	2/10	失败
C	大豆蛋白/CNW/NaOH 胶黏剂	10/10	8/10	6/10	失败
D	大豆蛋白/CNW/NaOH/PEG 胶黏剂	10/10	10/10	9/10	通过
E	大豆蛋白/NaOH/PEG 胶黏剂	10/10	9/10	7/10	失败

注：“/”前面数字表示该循环结束后通过测试的胶合板试件的数量，后面数字表示测试试件总数。

加入纳米纤维后，胶黏剂 B 制备的 10 块胶合板试样中 8 块通过了第一个循环测试，并且有 2 块通过第三个循环测试。其耐水性提高的原因可能为纳米纤维形成的纳米层对固化后胶层的增强作用。

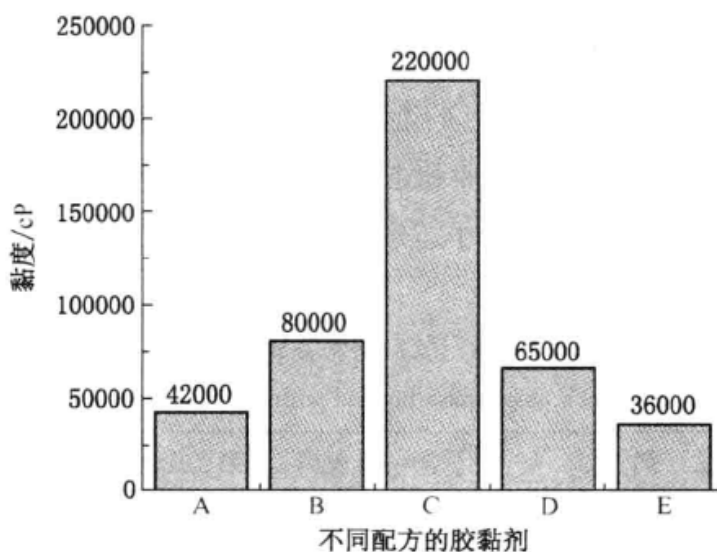
NaOH 可以使大豆蛋白质分子变性，变性后的蛋白质分子由蜷曲状态变舒展，暴露出大量疏水基团，增加制备胶黏剂疏水性，提高制备胶合板耐水性。加入 NaOH 后，胶黏剂 C 制备胶合板耐水性显著提高，10 块胶合板试样全部通过第一个循环测试，并且在第三个循环测试后 6 块胶合板试样通过测试。

PEG 可以降低胶黏剂分子间作用力, 增加胶黏剂流动性, 利于胶黏剂在热压过程中均匀分布, 增加胶黏剂与木材的接触面积, 提高胶黏剂耐水性。实验证明, 加入 PEG 后胶黏剂 D 耐水性进一步提高, 全部试件通过第一和第二个循环测试, 通过第三个循环测试的胶合板试样的数量从胶黏剂 C 的 6 块提高到 9 块, 满足美国 II 类板标准要求。

胶黏剂 E 制备的 10 块胶合板试样中只有 7 块通过了第三个循环测试, 而添加纳米纤维后, 胶黏剂 D 的耐水性测试结果表明, 添加 0.5% 的纳米纤维使胶黏剂的耐水性增强约 20%。

6.2.2 黏度分析

胶黏剂 A、B、C、D、E 的黏度如图 6-4 所示。



A—大豆蛋白基胶黏剂; B—大豆蛋白/CNW 胶黏剂; C—大豆蛋白/CNW/NaOH 胶黏剂;
D—大豆蛋白/CNW/NaOH/PEG 胶黏剂; E—大豆蛋白/NaOH/PEG 胶黏剂

图 6-4 胶黏剂 A、B、C、D、E 的黏度

Fig. 6-4 Apparent viscosity of the adhesives with different formulations

纳米纤维发挥增强作用的前提是在胶黏剂体系中均匀分散。与胶黏剂 A 相比, 用浓度为 0.5% 的纳米纤维制备的胶黏剂 B 黏度提高了 90%, 从 42000 cP 提高到 80000 cP, 证明了纳米纤维在胶黏剂体系中是分散均匀的。一方面均匀分散的纳米纤维纵横交错, 在大豆蛋白分子中造成物理连接, 使大豆蛋白分子相互滑动阻力增加; 另一方面, 纳米纤维表面含有大量的—OH, 容易与蛋白分子中肽键形成氢键, 增加大豆蛋白分子间的作用力, 分子相互移动困难, 这两个原因导致了胶黏剂 B 的黏度增加。

加入变性剂 NaOH 后, 蛋白质分子伸展, 分子间作用力进一步增大, 胶黏

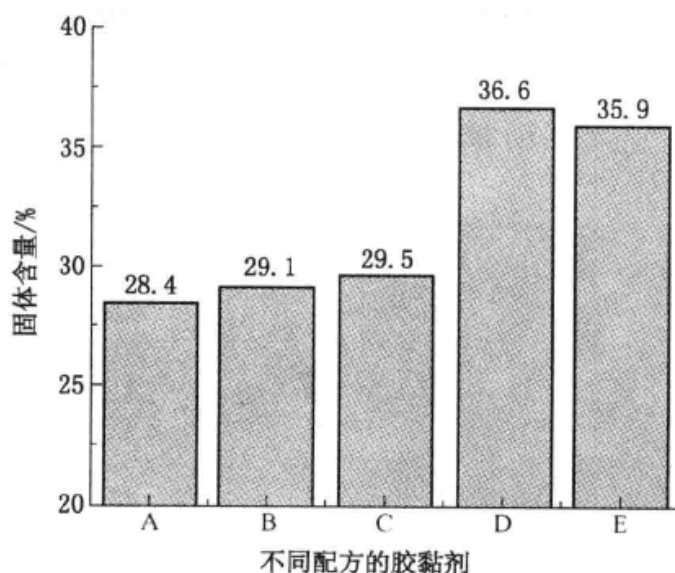
剂体系黏度进一步上升。胶黏剂 C 黏度在变性后提高到 220000 cP，与胶黏剂 B 黏度相比增加约 175%。黏度的急剧上升，使胶黏剂 C 丧失流动性，甚至难以搅拌。本书第二章研究结果表明，加入 NaOH 后，胶黏剂黏度增长约 10 倍，而本章实验中，NaOH 使大豆蛋白基胶黏剂黏度提高约 5 倍，可能的原因是均匀分布的纳米纤维形成的作用力减弱了大豆蛋白分子舒展产生的作用力。

PEG 作为大豆蛋白分子润滑剂，通过降低分子间作用力和均匀分散变性后舒展的蛋白分子来降低大豆蛋白基胶黏剂的黏度。加入 PEG 后，胶黏剂 D 的黏度相比胶黏剂 C 降低了 70.5% 达到 65000 cP，比胶黏剂 B 的黏度降低约 18.8%。本书前文中加入 PEG 可使改性大豆蛋白基胶黏剂黏度降低 91.0%，而本章实验中的降低量仅为 70.5%，其原因为加入的纳米纤维在蛋白分子间产生物理连接，阻碍分子间的滑动，从而导致黏度降低量减小。

胶黏剂 E 为未添加纳米纤维的胶黏剂 D，与胶黏剂 E 相比，纳米纤维使胶黏剂 D 黏度提高约 80%，从 36000 cP 到 65000 cP，也证明了纳米纤维在该胶黏剂体系中是均匀分散的。

6.2.3 固体含量分析

胶黏剂 A、B、C、D、E 的固体含量如图 6-5 所示。胶黏剂 A 的固体含量为 28.4%，继续提高胶黏剂 A 的固体含量会导致胶黏剂流动性丧失，甚至难以用搅拌器搅拌。



A—大豆蛋白基胶黏剂；B—大豆蛋白/CNW 胶黏剂；C—大豆蛋白/CNW/NaOH 胶黏剂；
D—大豆蛋白/CNW/NaOH/PEG 胶黏剂；E—大豆蛋白/NaOH/PEG 胶黏剂

图 6-5 胶黏剂 A、B、C、D、E 的固体含量

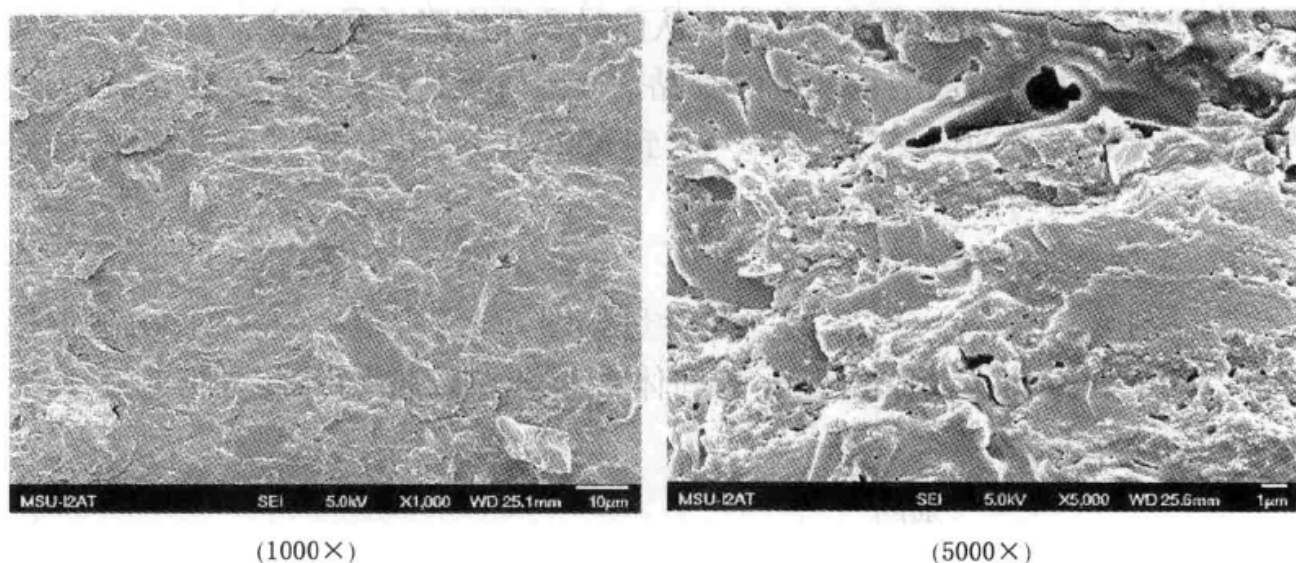
Fig. 6-5 Solid content of adhesives with different formulations

加入纳米纤维后胶黏剂 B 的固体含量提高 0.7% 至 29.1%。NaOH 的加入对胶黏剂体系固体含量的增加效果不显著,只有 0.4% 的提升。PEG 的混入使胶黏剂的固体含量提高到 36.6%。与胶黏剂 E 相比(固体含量 35.9%),加入纳米纤维可以提高胶黏剂体系的固体含量 0.7%。

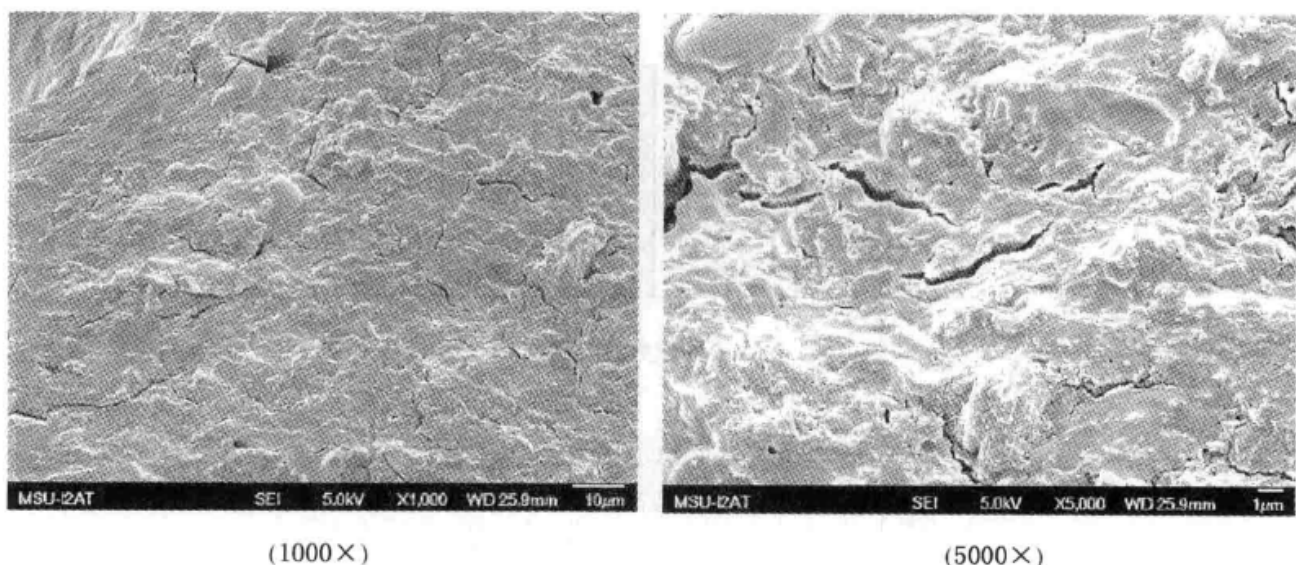
6.2.4 SEM 分析

胶黏剂 A、B、C、D、E 的截面 SEM 扫描图像如图 6-6 所示。

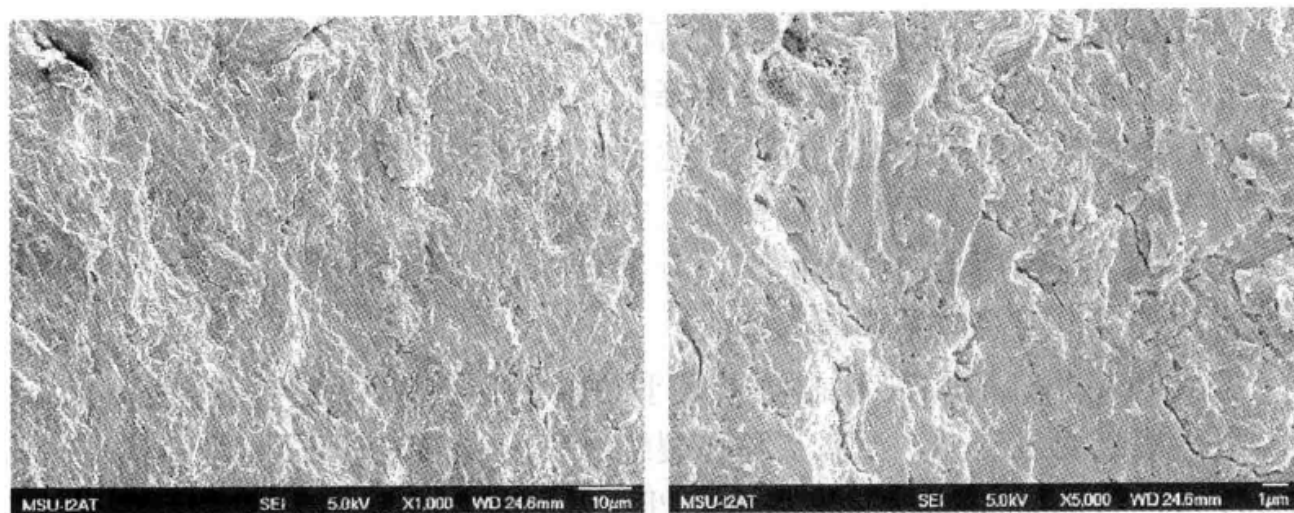
胶黏剂 A 截面图像表明,整个截面布满了空隙和裂缝,并且存在大量的褶皱。这些空隙和裂缝是胶黏剂中水分在热压过程中剧烈汽化排出而形成的。环境中的水分会侵入这些空隙和裂缝,并且附着在褶皱中,产生溶胀,破坏胶合,因此,胶黏剂 A 制备胶合板耐水性差。



(a) 胶黏剂A的截面SEM扫描图像



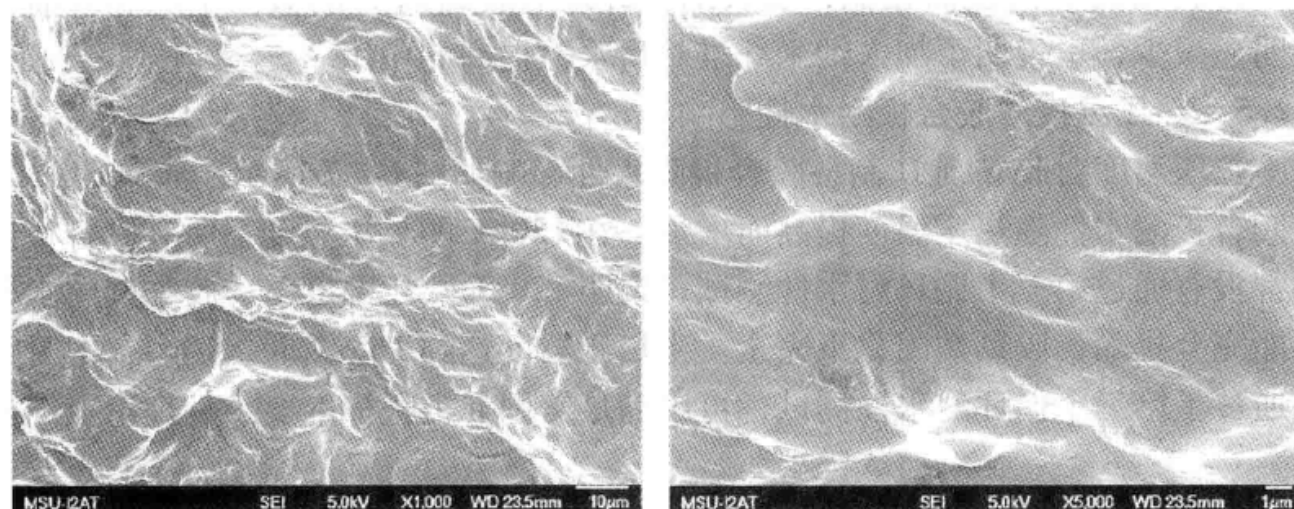
(b) 胶黏剂B的截面SEM扫描图像



(1000×)

(5000×)

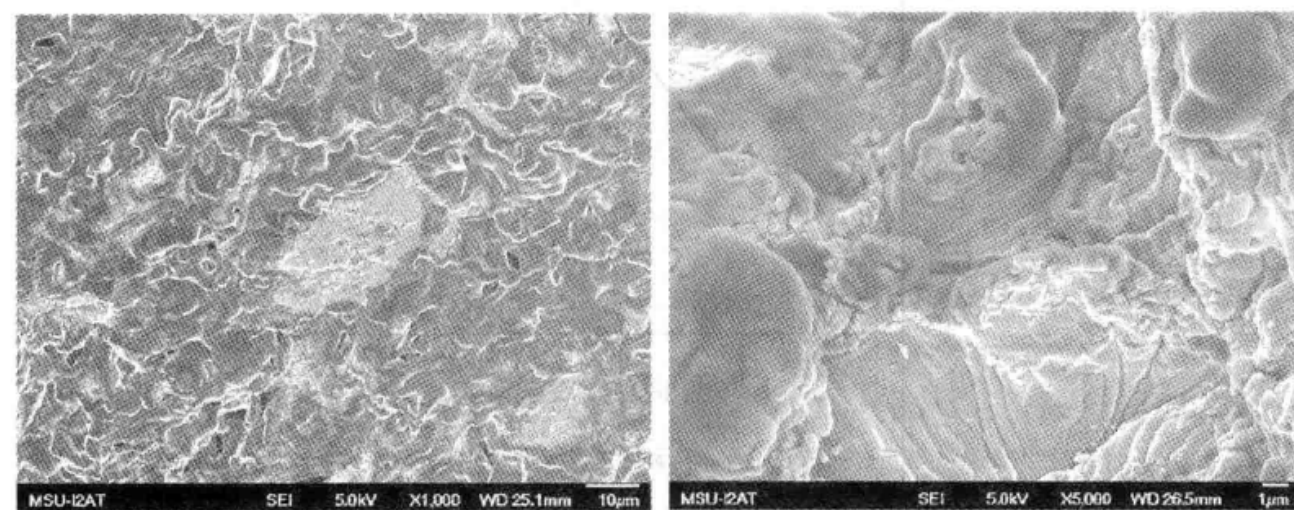
(c) 胶黏剂C的截面SEM扫描图像



(1000×)

(5000×)

(d) 胶黏剂D的截面SEM扫描图像



(1000×)

(5000×)

(e) 胶黏剂E的截面SEM扫描图像

图 6-6 胶黏剂 A、B、C、D、E 的截面 SEM 扫描图像

Fig. 6-6 Cross sections of the cured adhesives with different formulations

与胶黏剂 A 相比,加入纳米纤维后,胶黏剂 B 截面上的空隙和表面褶皱减少。这可能是因为加入的纳米纤维降低了胶黏剂中水分的汽化程度,其作用类似沸石,水分可以顺利排出而不产生空隙和褶皱。

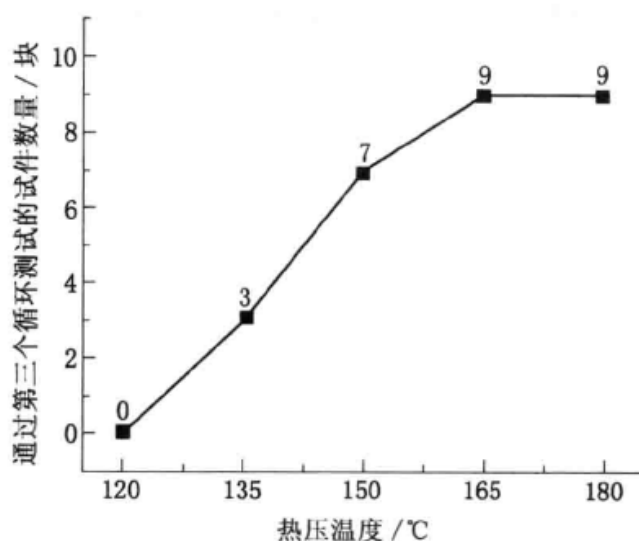
用 NaOH 变性后,胶黏剂 C 截面上空隙和裂缝进一步减少,表面平滑程度进一步提高。变性后蛋白结构破坏,分子变松散,平均分子量减小,有利于形成致密的胶层,提高胶黏剂耐水性。

加入 PEG 后,胶黏剂 D 截面上几乎观察不到空隙和裂缝的存在,表面变得光滑,褶皱明显变少。没有空隙和裂缝、表面光滑的截面可以阻挡环境中的水分侵入,从而提高胶黏剂耐水性。PEG 的分散作用可以使舒展后的胶黏剂分子分布更加均匀,进一步改善其表面性能。

与胶黏剂 E 的截面相比,加入纳米纤维后胶黏剂 D 的截面空隙和表面褶皱明显减少,也说明了加入纳米纤维对耐水性提高的作用。

6.2.5 热压温度对胶合板耐水性影响

热压温度对胶黏剂 D 制备胶合板耐水性影响如图 6-7 所示。胶黏剂 D 制备胶合板耐水性随热压温度提高而增加。在 120 °C 的热压温度下所有胶合板试样都没有通过第三个循环耐水性测试,说明 120 °C 热压温度下,胶黏剂中水分不能完全排除,胶黏剂固化不完全。当热压温度达到 165 °C 时,10 块试样中 9 块通过了第三个循环耐水性测试,可以满足美国 II 类板标准要求。理论上纳米



(其他热压工艺参数:热压时间为 60 s/mm;热压压力为 1.0 MPa;单面施胶量为 180 g/m²)

(Other hot press parameters: 60 s/mm of hot press time; 1.0 MPa of hot press pressure; 180 g/m² of glue spreading)

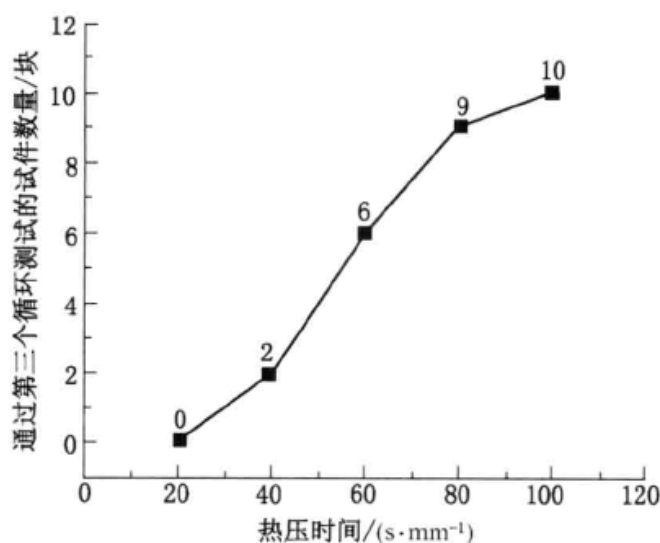
图 6-7 热压温度对胶黏剂 D 制备胶合板耐水性影响

Fig. 6-7 Effect of hot press temperature on the water resistance of plywood bonded by adhesive D

纤维与大豆蛋白分子不能产生化学反应，其固化过程与本书第二章中改性大豆蛋白基胶黏剂类似，热压温度对其固化有显著影响，因此高的热压温度有利于其固化。

6.2.6 热压时间对胶合板耐水性影响

热压时间对胶黏剂 D 制备胶合板耐水性影响如图 6-8 所示。胶黏剂 D 制备胶合板耐水性随热压时间延长而提高。在 150 °C 下 20 s/mm 的热压时间不能使胶黏剂完全固化，相应耐水性也较低，没有试件通过第三个循环耐水性测试。当热压时间延长到 80 s/mm 时，10 块试样中有 9 块通过第三个循环耐水性测试，满足美国 II 类板标准要求。较低温度，长时间的热压也可以使胶黏剂中的水分完全排出，使胶黏剂固化完全。



(其他热压工艺参数：热压温度 150 °C；热压压力 1.0 MPa；单面涂胶量 180 g/m²)

(Other hot press parameters: 150 °C of hot press temperature;

1.0 MPa of hot press pressure; 180 g/m² of glue spreading)

图 6-8 热压时间对胶黏剂 D 制备胶合板耐水性影响

Fig. 6-8 Effect of hot press time on the water resistance of plywood bonded by adhesive D

6.3 小结

(1) 纳米纤维在大豆蛋白基胶黏剂体系中分散均匀，添加量为 0.5% 时可提高耐水胶接性能约 20%，与 MUF 树脂、APF 树脂、PAA 增强剂相比，其增强效果最弱，但制备胶黏剂无甲醛危害且不依赖于化石资源。

(2) SEM 分析表明，加入纳米纤维使胶黏剂固化后截面上空隙和褶皱减少、表面变平滑。

(3) 纳米纤维增强改性大豆蛋白基胶黏剂制备胶合板耐水性随热压温度升高和热压时间延长而增加, 在热压温度 165 ℃ 和热压时间 60 s/mm、热压温度 150 ℃ 和热压时间 80 s/mm 条件下制备胶合板均可满足美国 II 类板标准要求。

7 大豆蛋白基胶黏剂固化及胶接机理

近年来对大豆蛋白基胶黏剂的研究主要集中于化学改性提高耐水胶接性能方面，而对于大豆蛋白基胶黏剂胶接与固化理论方面的研究几乎未见报道。大豆蛋白基胶黏剂为热固性胶黏剂，对其胶接与固化机理的研究能解释化学改性后胶接性能提高的原因，同时对大豆蛋白基胶黏剂改性方法和改性剂选择有理论指导意义，也为无醛生物质胶黏剂的发展提供了理论依据。本章结合前几章实验结果，对大豆蛋白基胶黏剂的胶接与固化机理进行了探讨。

7.1 大豆蛋白基胶黏剂固化与胶接机理

脱脂豆粕主要组成为大豆蛋白质和多糖类物质，其胶接作用主要由大豆蛋白质产生。大豆蛋白质由氨基酸缩合连接形成多肽链的1级结构，经过主链和侧链上基团间作用力，如氢键、憎水作用、范德华力等，形成蛋白质第2、3、4级结构，由于蛋白质复杂的4级结构，憎水性基团被牢牢地包裹在蛋白质内部，亲水性基团分散在蛋白质外部，如 $-\text{OH}$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{COOH}$ 等，理论上这些基团在热压过程中难以产生化学键连接。大豆蛋白基胶黏剂的DSC曲线（图7-1）表明热压过程中除蛋白质变性吸热外，没有明显的吸放热变化，这

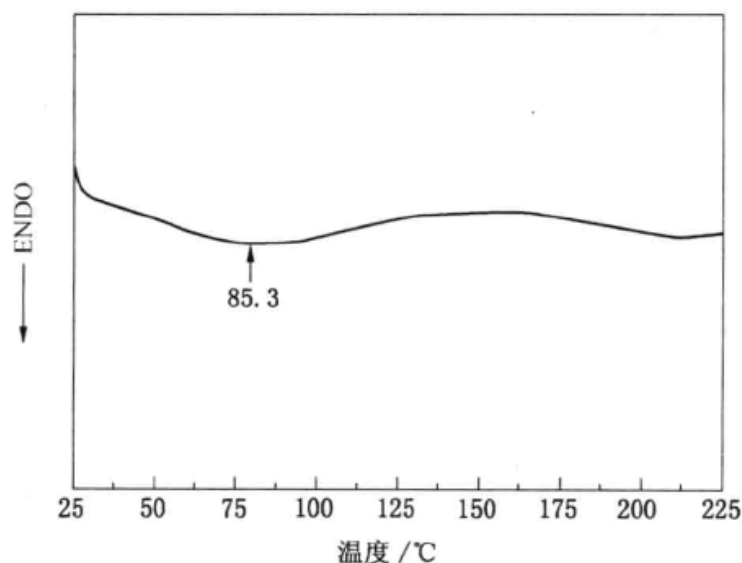


图7-1 大豆蛋白基胶黏剂的DSC曲线

Fig. 7-1 DSC scans of the soybean meal adhesive

说明热压过程中大豆蛋白基胶黏剂几乎没有化学反应产生。

由大豆蛋白基胶黏剂 FT-IR 谱图 (图 7-2) 可知 $3500 \sim 3000 \text{ cm}^{-1}$ 的吸收带是游离的基团 O—H 和 N—H 的伸缩峰, 它们可以与大豆蛋白分子链上肽键和羧酸基团的羰基形成大量氢键。

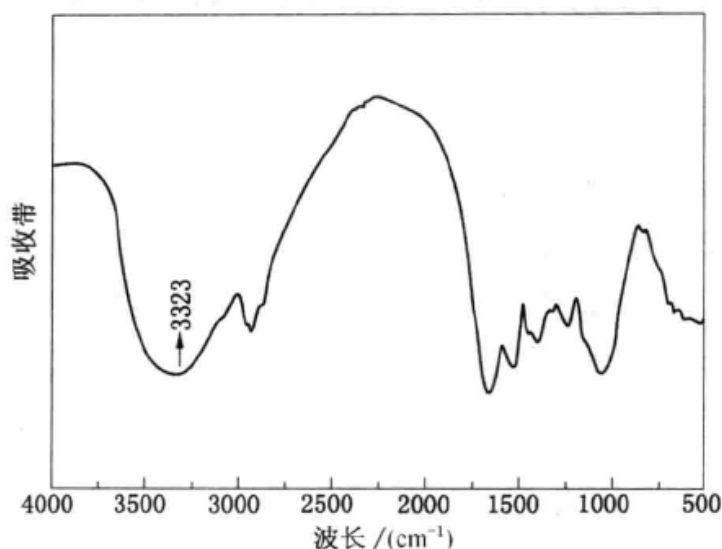


图 7-2 大豆蛋白基胶黏剂的 FT-IR 谱图

Fig. 7-2 FT-IR spectrums of the soybean meal adhesive

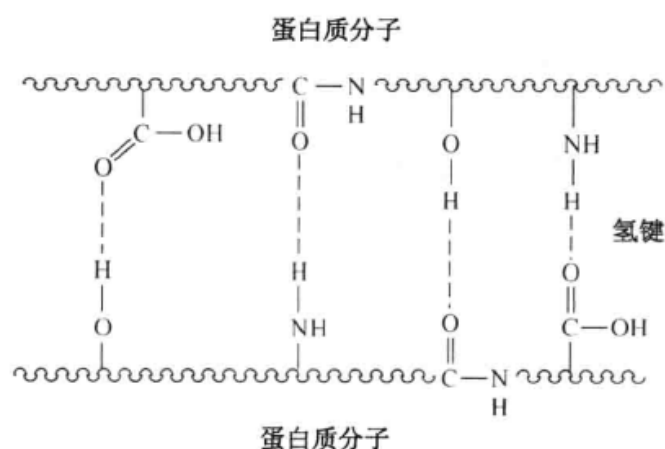


图 7-3 蛋白质分子间的氢键

Fig. 7-3 Hydrogen bond among soy protein molecules

因此,大豆蛋白分子在固化过程中相互缠绕,分子链上的—OH、—NH₂与蛋白质分子链上肽键、羧酸的羰基间形成大量的氢键而出现力学性能(图7-3),此为蛋白质分子间胶接力的主要来源。

另外,由于木材表面有大量的—OH也可与大豆蛋白基胶黏剂中的羰基和肽键形成氢键结合(图7-4),所以氢键对大豆蛋白基胶黏剂与木材之间的胶接有重要贡献,

此为大豆蛋白基胶黏剂与木材表面胶接力的重要来源。另一方面,木材为多孔状物质,热压过程中由于压力的存在,蛋白质分子进入木材空隙,固化后产生机械结合力,也是大豆蛋白基胶黏剂与木材产生胶接力的重要来源,实验中胶层破坏后单板上大豆蛋白基胶黏剂的残存也证明了这一点。

氢键在湿润状态下易破裂,并且固化后大豆蛋白基胶黏剂仍然含有较多亲

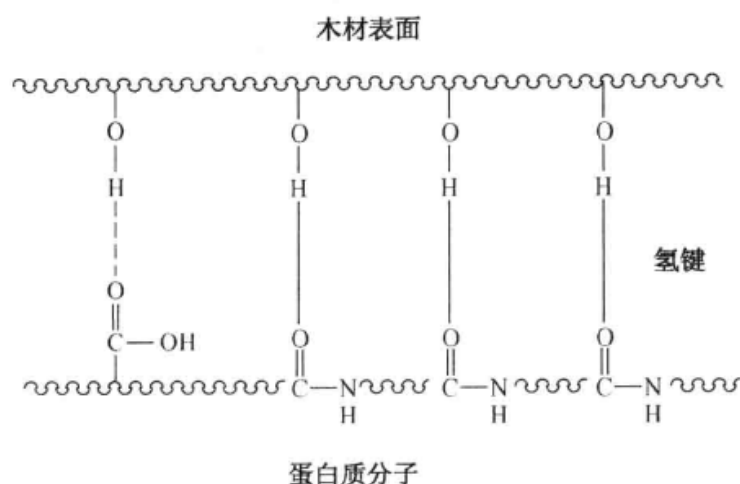


图 7-4 蛋白质与木材分子间的氢键

Fig. 7-4 Hydrogen bond between wood and soy protein molecules

水基团，因此大豆蛋白质分子间和大豆蛋白与木材界面间形成的氢键结合只能产生良好的干态强度，而湿态强度则较差。与脲醛树脂、酚醛树脂等胶黏剂相比，大豆蛋白分子相对分子量较大（表 2-5），最大的 15S 球蛋白相对分子量为脲醛树脂的 60 倍。另外，大豆蛋白基胶黏剂黏度大，这两个原因使大豆蛋白基胶黏剂在热压固化过程中，流动困难，难以填满所有木材表面空隙，未填满的空隙成为缺陷部分，也是胶接容易破坏的地方，因此，形成机械结合力较脲醛树脂、酚醛树脂等胶黏剂要低。相对较低的机械结合力和易破坏的氢键导致了大豆蛋白基胶黏剂的耐水胶接性能差。

因此，大豆蛋白基胶黏剂的固化过程主要是胶黏剂中水分蒸发、蛋白质分子相互缠绕，分子间作用力形成的过程。

7.2 改性大豆蛋白基胶黏剂固化与胶接机理

如表 7-1 所示，在构成蛋白质的氨基酸中存在大量具有非极性侧链的氨基酸，如亮氨酸、异亮氨酸、苯丙氨酸、色氨酸、丙氨酸等。从整体上看，由于蛋白质分子接触的介质是水，使得蛋白质分子中非极性基团和小部分极性基团转向分子内部形成稳定、复杂的结构。而这些被包裹在内部的基团对大豆蛋白的耐水胶接性能的提高有较大的作用，因此，要提高大豆蛋白基胶黏剂的耐水胶接性能，就需要破坏维系蛋白质 2、3、4 级结构的作用力，如氢键、疏水键、双硫键等，使具有 4 级结构的蛋白质分子疏散成多肽短链，分子结构由紧密有序变为松散，暴露多肽链上的非极性基团。

表 7-1 蛋白质中非极性侧链氨基酸

Table 7-1 Amino acid nonpolar side chain in soy protein

氨基酸名称	结 构 式	氨基酸名称	结 构 式
丙氨酸	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{COO}^- \\ \\ \text{NH}_3^+ \end{array}$	脯氨酸	$\begin{array}{c} \text{H}_2 \\ \\ \text{H}_2\text{C}-\text{C} \\ \quad \diagup \\ \text{H}_2\text{C} \quad \text{CH}-\text{COO}^- \\ \\ \text{N}-\text{H} \end{array}$
亮氨酸	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \quad \text{H} \\ \diagdown \quad \\ \text{CH}-\text{C}-\text{C}^{(S)}-\text{COO}^- \\ \diagup \quad \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{H}_2 \\ \\ \text{NH}_3^+ \end{array}$	苯丙氨酸	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5-\text{C}-\text{C}^{(S)}-\text{COO}^- \\ \\ \text{H}_2 \\ \\ \text{NH}_3^+ \end{array}$
缬氨酸	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \quad \text{H} \\ \diagdown \quad \\ \text{CH}-\text{C}^{(S)}-\text{COO}^- \\ \diagup \quad \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{NH}_3^+ \end{array}$	色氨酸	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5-\text{C}=\text{CH}-\text{C}-\text{C}^{(S)}-\text{COO}^- \\ \quad \diagup \quad \\ \text{N}-\text{H} \quad \text{H}_2 \\ \\ \text{NH}_3^+ \end{array}$
异亮氨酸	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}^{(S)}-\text{COO}^- \\ \quad \\ \text{H}_2 \quad \text{CH}_3 \\ \\ \text{NH}_3^+ \end{array}$	甲硫氨酸	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{S}-\text{C}-\text{C}-\text{C}^{(S)}-\text{COO}^- \\ \quad \\ \text{H}_2 \quad \text{H}_2 \\ \\ \text{NH}_3^+ \end{array}$

用 NaOH 改性后大豆蛋白基胶黏剂的 DSC 曲线如图 7-5 所示, 改性后除大豆蛋白变性温度向低温方向移动外, 在其他温度区域内的热行为与改性前相同, 无明显吸放热变化。因此热压过程中蛋白质舒展后暴露的非极性基团几乎不发生化学反应, 难以形成化学键连接, 因此, 两种胶黏剂的固化机理类似。

NaOH 改性前后大豆蛋白基胶黏剂的 FT-IR 谱图如图 7-6 所示。改性后的红外谱图与改性前相比, 除了肽键特征吸收带的红移外没有新吸收带产生和吸收带的变化, 因此, 改性后胶黏剂固化过程与改性前相似, 其胶接力主要来源仍然是氢键作用力和机械结合作用力。但从本研究前几章的实验中发现, 改性后制备胶黏剂的耐水胶接性能有较大提高, 主要归因于以下两点。

第一, 蛋白质变性后维系 4 级结构的分子间作用力被破坏, 分子舒展, 内部基团暴露增加了大豆蛋白分子间作用力, 导致 NaOH 改性后大豆蛋白基胶黏

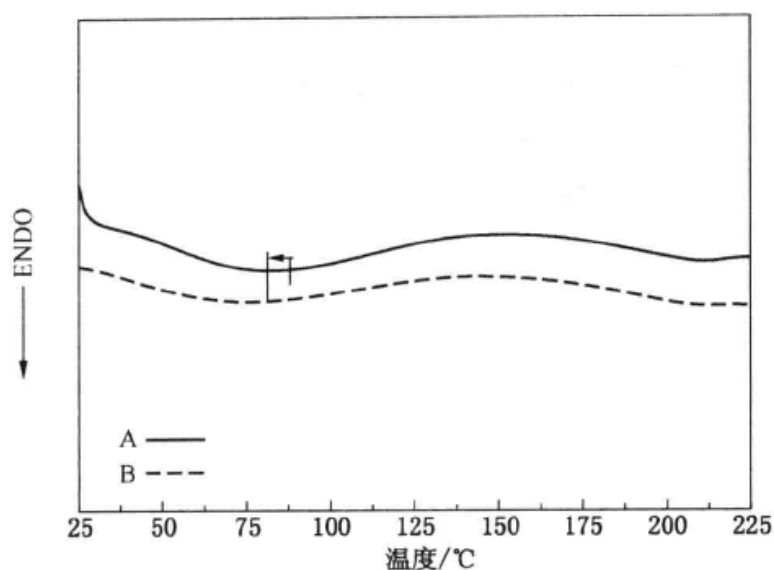


图 7-5 大豆蛋白基胶黏剂 A 和大豆蛋白/NaOH 胶黏剂 B 的 DSC 曲线

Fig. 7-5 DSC curve of soybean meal adhesive A and soybean meal/NaOH adhesive B

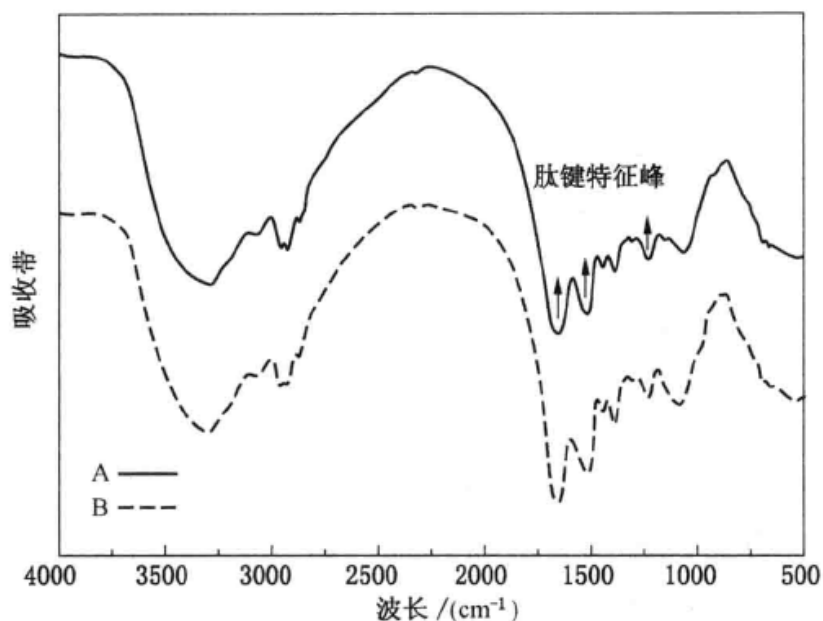


图 7-6 大豆蛋白基胶黏剂 A 和大豆蛋白/NaOH 胶黏剂 B 的 FT-IR 谱图

Fig. 7-6 FT-IR spectrums of soybean meal adhesive A and soybean meal/NaOH adhesive B

剂黏度增长约 10 倍，也侧面证明 NaOH 改性后使大豆蛋白分子舒展的现象。包裹在蛋白质分子内部的基团主要为非极性基团，在分子内部形成疏水作用力，另有少量极性基团与分子主链形成氢键稳定蛋白质的 2、3 级结构。

蛋白质分子舒展后，包裹在分子内部的少量极性基团外翻，如—OH、—NH₂ 等，增加了极性基团的数量，也增加了极性基团与分子主链的接触机会，增强了蛋白质分子之间和蛋白质分子与木材表面之间氢键，胶接力提高。

蛋白质分子内部大量疏水性基团外翻，增大了蛋白质分子间作用力，如范德华力、非极性基团的相斥作用力、静电作用力等增强胶接力，并且形成疏水作用可有效防止环境中水分侵入，提高胶黏剂的耐水胶接性能。与改性前相比蛋白质分子间非极性基团相斥力、静电作用和范德华力也对胶黏剂的胶接力有重要贡献，如图 7-7 所示。

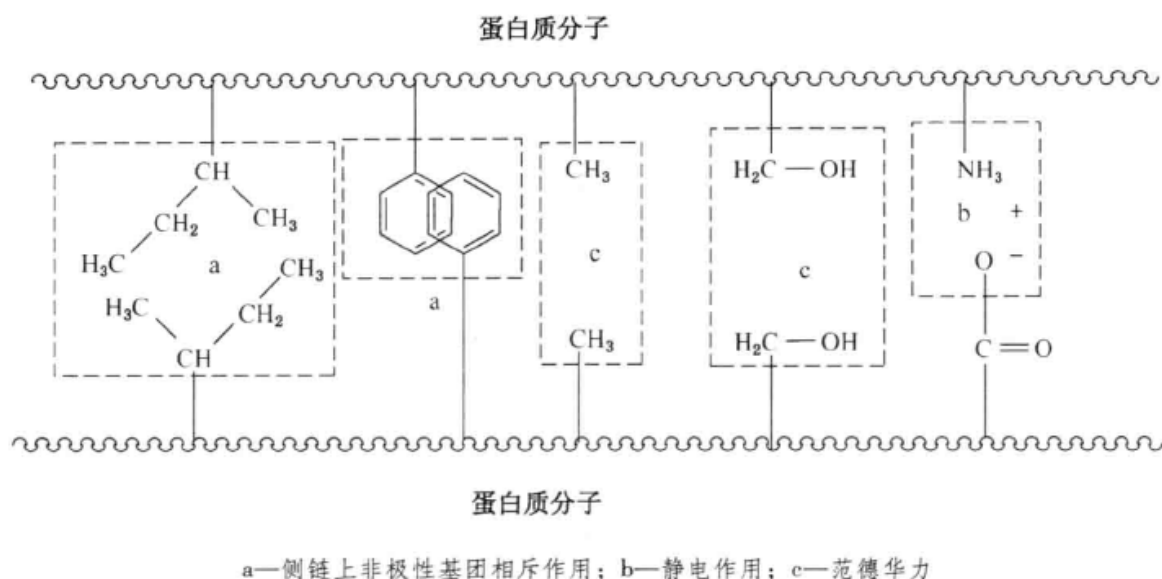


图 7-7 蛋白质分子侧链相互作用力

Fig. 7-7 Types of noncovalent bonds which stabilize protein structure

第二，大豆蛋白质第 4 级结构是由若干个具有 3 级结构的多肽链构成，例如 11S 和 7S 球蛋白分别由 12 个和 9 个具有三级结构的多肽链构成，蛋白质变性后，第 4 级结构被破坏，团聚的球蛋白分散成伸展的多肽链，降低了蛋白质分子的平均分子量，使蛋白质分子更容易进入木材表面的空隙，形成相对较强的机械结合力，提高胶黏剂耐水胶接性能。有文献报道过类似的实验结果，例如 Mo 等对大豆球蛋白亚结构的理化性质和黏着性研究，发现大豆蛋白的亚单位对豆胶的抗水性有较大影响。

因此，改性后大豆蛋白基胶黏剂胶接力来源于增强氢键作用力、疏水作用力、增强机械结合力。

7.3 增强改性大豆蛋白基胶黏剂固化与胶接机理

蛋白质变性后分子舒展、疏水性基团暴露在一定程度上提高了大豆蛋白基胶黏剂的耐水胶接性能，但是其主要的胶接力还是氢键，易受水分破坏。舒展后蛋白质分子除—OH、—NH₂、—COOH 外，还有一SH（半胱氨酸）和 Ph—OH（酪氨酸）、—C=C—（色氨酸）、—NH—（多肽主链和精氨酸等侧链）

等活性官能团,可以与具有反应活性基团的交联剂在热压固化过程中交联反应生成耐水化学键,形成结构紧凑的网状骨架,阻止水分子进入产生润胀对氢键造成破坏,提高胶黏剂的耐水胶接性能。

本书中用增强剂三聚氰胺—尿素—甲醛(MUF)树脂、多元胺改性酚醛(APF)树脂增强改性大豆蛋白基胶黏剂的DSC分析(图3-9和图4-7)表明制备胶黏剂在120~160℃有吸放热变化,归因于增强剂分子上的活性基团—CH₂—OH与蛋白质分子中的—HN—、—OH、—NH₂、—OH和木材上—OH等活性基团发生反应,以及增强剂自身的缩聚反应的热行为。FTIR分析(图3-10和图4-9)表明增强剂与大豆蛋白分子间生成大量—CH₂—桥连接,形成以稳定共价键为主体的网络结构,增加交联密度,增强胶黏剂体系的耐水胶接性能,同时增强剂中未反应完全的游离甲醛也可以与蛋白质分子上的氨基发生醛胺缩合反应生成—CH₂—OH,进一步与增强剂分子反应,如图7-8所示。

在增强剂和蛋白分子形成化学键的同时,舒展后的蛋白质分子间、蛋白质分子与木材表面仍然能够形成大量氢键,与化学反应形成的网络结构共同作用产生更强胶接力。

另一方面,由于增强剂分子量相对较低、黏度小,增强后胶黏剂体系平均分子量减小,黏度降低,容易渗入木材表面空隙形成胶钉,增加机械结合力,提高胶黏剂耐水胶接性能。其胶接力与改性大豆蛋白基胶黏剂相比,化学键作用力、机械结合作用力进一步增强,表现出高的耐水胶接性能。

本书中改性丙烯酸聚合物(PAA)增强剂的作用与MUF和APF树脂类似,不同的是其网络结构的形成是利用其反应活性基团—COOH与蛋白质分子中—NH₂发生反应形成稳定化学键肽键,以及增强剂自身的聚合,增加胶黏剂体系交联密度,提高胶黏剂耐水胶接性能,如图7-9所示。由于蛋白质分子上可与PAA反应的一NH₂数量相对较少,其增强作用较MUF和APF树脂增强剂弱,但其含有大量C=O官能团,可与大豆分子上的—OH、—NH—和木材表面的一OH形成大量氢键,进一步增强胶接力。因此其胶接力的来源主要有主干网络配合增强氢键作用和机械结合力。

本章中纳米纤维(CNW)增强改性大豆蛋白基胶黏剂,其FT-IR谱图(图7-10)表明,加入CNW增强剂后,所有吸收带均无明显变化。因此,加入的CNW增强剂难以与蛋白质分子产生化学键结合。

胶合板耐水性能测试结果表明加入CNW后胶合板耐水性提高约20%,其原因为均匀分散的纳米纤维在胶黏剂固化后形成空间交错的网状结构,纳米纤

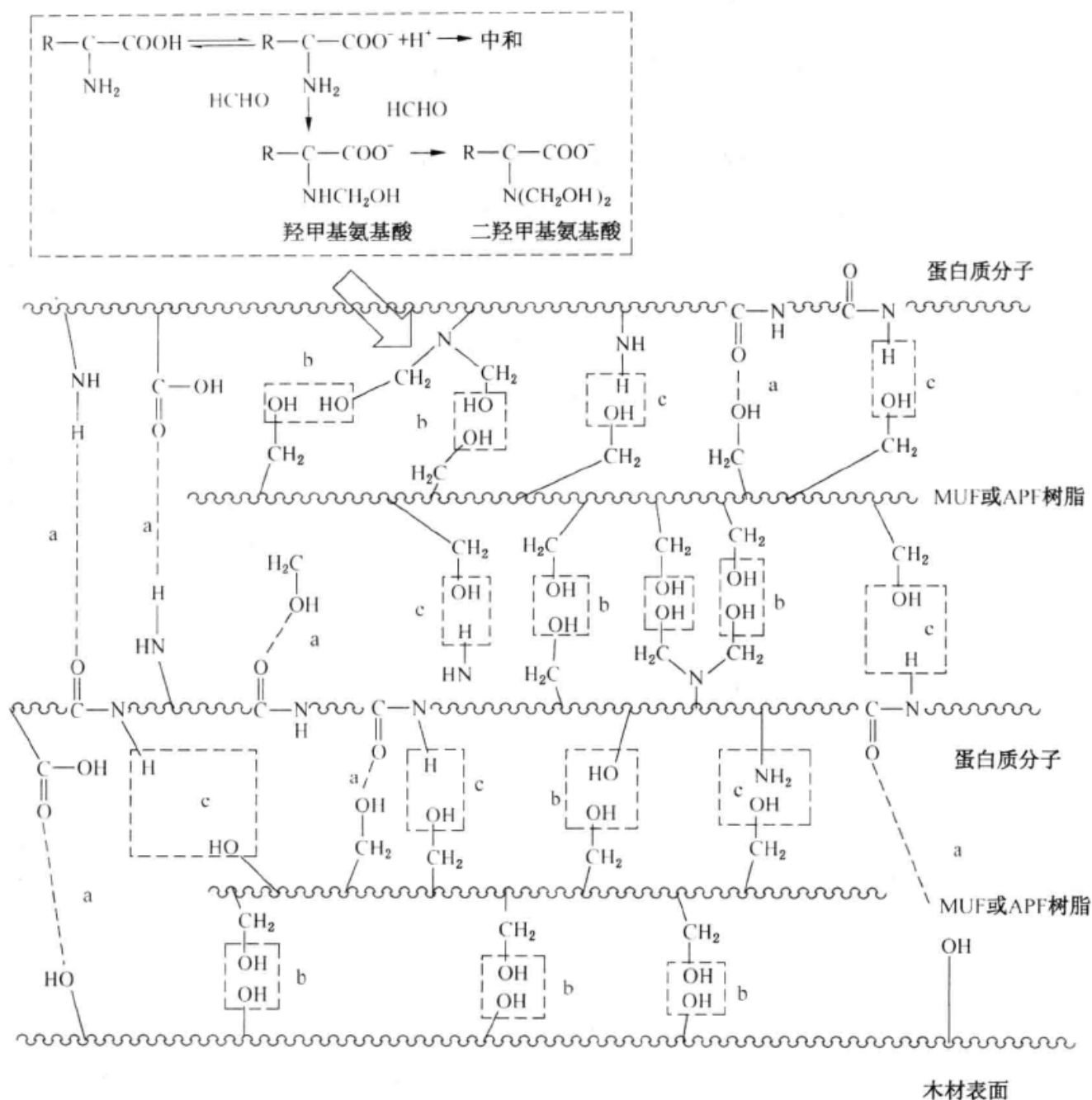


图 7-8 MUF 或 APF 树脂与蛋白质分子反应和相互作用

Fig. 7-8 Reaction and interactions between MUF or APF molecule and soy protein molecule schematic

维表面存在大量—OH 可与舒展后的大豆蛋白分子相互作用形成大量氢键稳定体系，如图 7-11 所示。另外，CNW 增强改性大豆蛋白基胶黏剂的 SEM 分析（图 6-6）表明，形成细致、均匀的纳米层可减少固化后胶层的空隙，使胶层更致密，阻止环境中水分侵入，降低体系中大量氢键与水分接触机会，增强胶黏剂耐水胶接性能。因此，CNW 增强改性大豆蛋白基胶黏剂胶接力主要来源于 CNW 形成的主干网络与增强的氢键共同作用和机械结合力，由于是氢键的

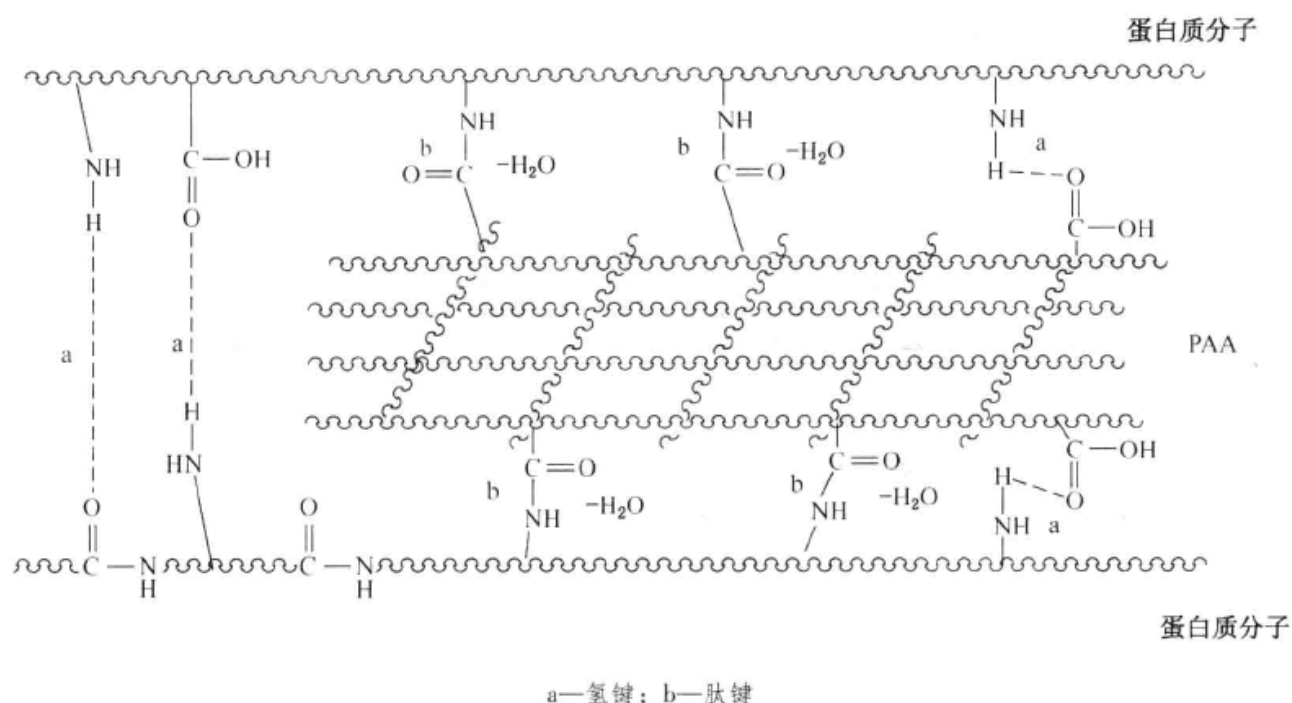


图 7-9 PAA 与蛋白质分子反应和相互作用

Fig. 7-9 Reaction and forces between PAA molecule and soy protein molecule schematic

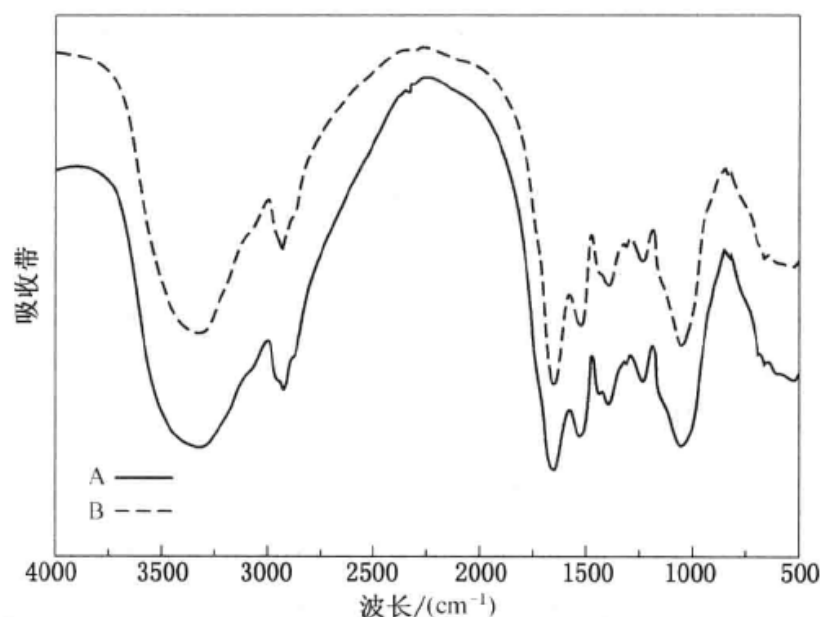


图 7-10 大豆蛋白基胶黏剂 A 和大豆蛋白/CNW 胶黏剂 B 的 FT-IR 谱图

Fig. 7-10 FT-IR spectrums of soybean meal adhesive (A) and soybean meal/CNW adhesive (B)

增强, 不生成稳定化学键, 增强效果较 MUF 树脂、APF 树脂、PAA 增强剂弱。

无论添加反应性增强剂还是纳米纤维, 胶黏剂体系固化后形成以均匀分布的耐水化学键或者纳米纤维层为骨干网络, 与大量氢键共同作用为增强改性大豆蛋白基胶黏剂的胶接力的主要来源, 能有效提高胶黏剂的耐水胶接性能。

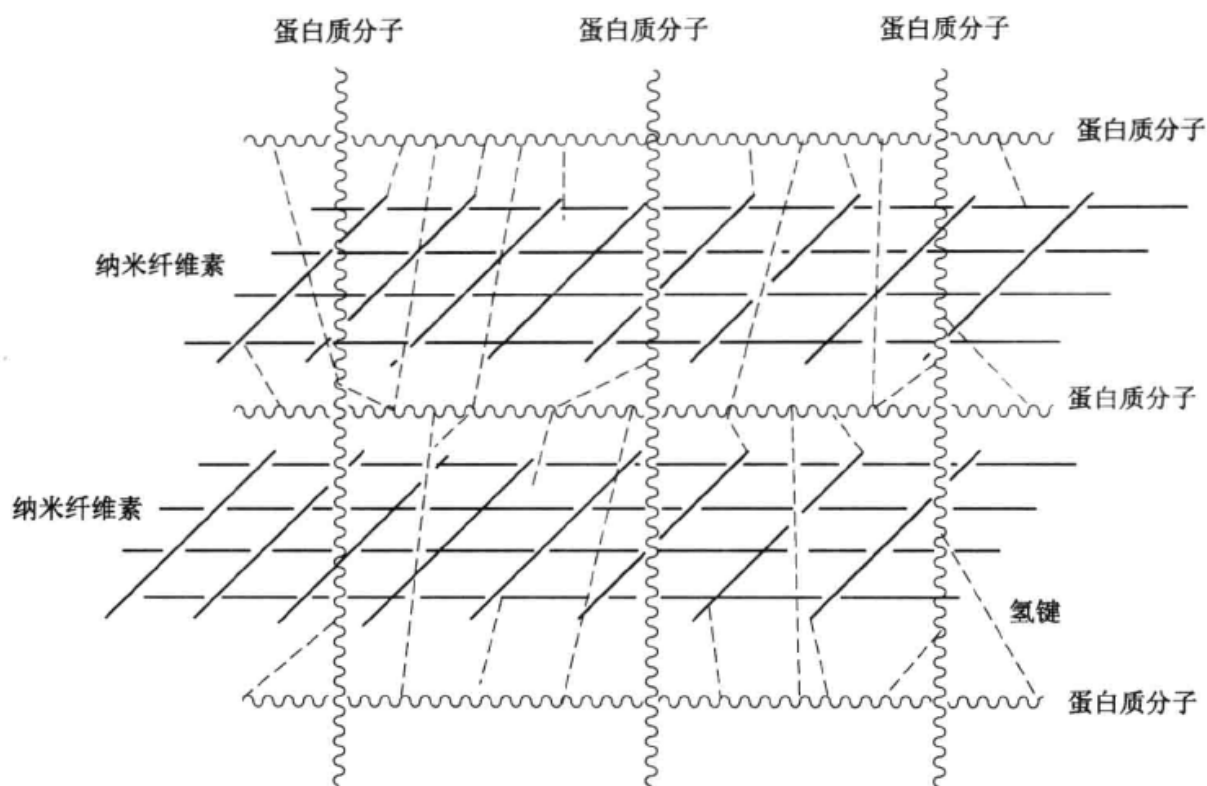


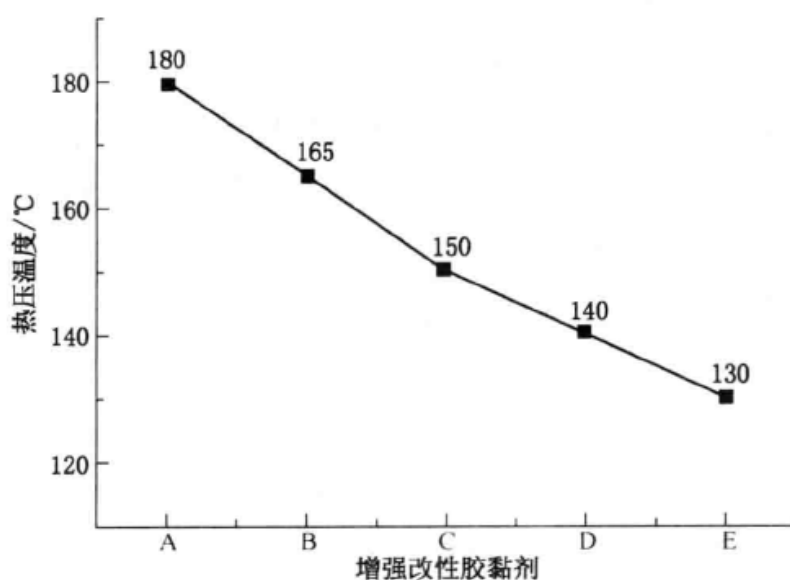
图 7-11 纳米纤维增强大豆蛋白基胶黏剂胶接

Fig. 7-11 Cellulose nanowisker enhanced modified soybean meal adhesive schematic

反应性增强剂分子量较小，容易渗入木材空隙，在固化过程中形成大量胶钉，增强胶黏剂和木材表面的机械结合力，提高胶接强度。另一方面，此类增强剂也可与木材表面的一OH 在反应形成稳定化学键进一步增强胶接性能。因此，反应性增强剂改性的大豆蛋白基胶黏剂的耐水胶接性能优于纳米纤维。

7.4 大豆蛋白基胶黏剂低温固化机理

大豆蛋白基胶黏剂存在固化温度高的缺点，在一定热压时间下，大豆蛋白基胶黏剂和改性大豆蛋白基胶黏剂需要较高的温度才能固化完全，制备出满足国家标准要求的人造板。文献报道中大豆蛋白胶黏剂制备胶合板的使用温度一般在 150 ℃ 以上，与现有胶合板生产工艺有较大差别，易造成人造板压缩比大、能耗高、成品率低等问题，难以满足实际生产需要，因此需要降低大豆蛋白胶黏剂的热压问题。本论文中各种增强改性大豆蛋白基胶黏剂制备Ⅱ类胶合板的热压温度如图 7-12 所示。本书前文中热压实验结果表明，热压温度对改性大豆蛋白基胶黏剂固化有显著影响，热压温度为 180 ℃ 时胶黏剂固化较完全，可制备出满足国家标准要求的纤维板，而在 150 ℃ 热压温度下制备胶合板和纤维板难以满足国家标准要求。



A—NaOH 改性大豆蛋白基胶黏剂；B—CNW 增强改性大豆蛋白基胶黏剂；C—PAA 增强改性大豆蛋白基胶黏剂；D—APF 增强改性大豆蛋白基胶黏剂；E—MUF 增强改性大豆蛋白基胶黏剂

图 7-12 各种增强改性胶黏剂制备Ⅱ类胶合板的热压温度

Fig. 7-12 Hot press temperature of different enhanced soybean meal-based adhesives for typeⅡ plywood

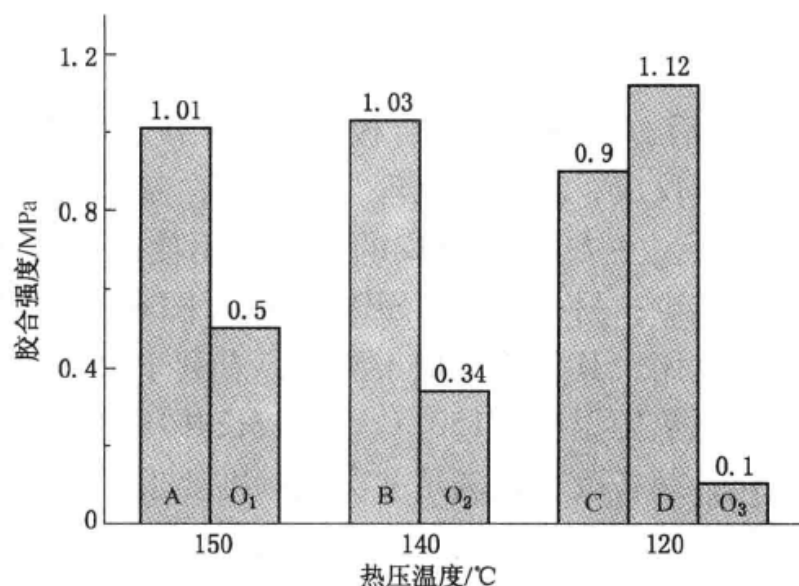
添加增强剂 CNW 后，制备Ⅱ类胶合板的热压温度为 165 °C，CNW 不能与大豆蛋白分子产生化学反应，其固化机理与大豆蛋白基胶黏剂相同，热压温度降低的原因有两个方面，一方面是 PEG 的增塑作用使制备胶黏剂固体含量增加（图 7-5），水分减少；另一方面，SEM 分析（图 6-6）表明加入纳米纤维可以降低水分汽化作用，其作用类似于沸石，有利于水分顺利排出。另外热压工艺实验表明，较低热压温度（150 °C）和较长热压时间（80 s/mm）下胶黏剂也可以较好固化，制备胶合板满足Ⅱ类板标准要求，这是因为低温长时间热压也可以使胶黏剂中的水分蒸发完全，这也从侧面证明了其固化机理。

添加增强剂 PAA 后，制备Ⅱ类胶合板热压温度为 150 °C，与 CNW 增强剂相比热压温度降低 15 °C，其原因为 PAA 的固化温度为 150 °C。PAA 增强改性大豆蛋白基胶黏剂的固化机理为 PAA 本身和 PAA 与大豆蛋白分子交联反应形成主干网络，配合大豆蛋白分子间作用力的形成。因此，PAA 的固化在胶黏剂体系中起主要作用，使胶黏剂体系热压温度降低。

添加增强剂 MUF 树脂和酚醛树脂后，两种增强剂制备胶黏剂的 DSC 分析（图 3-9 和图 4-7）表明，MUF 树脂增强改性大豆蛋白基胶黏剂在 120 ~ 140 °C 出现反应峰，峰值温度为 127 °C；酚醛树脂增强胶黏剂在 130 ~ 160 °C 出现反应峰，峰值温度为 148 °C。在其固化过程中 MUF 树脂、酚醛树脂与大豆蛋白分子交联反应形成主干网络对提高胶黏剂胶接性能贡献较大，因此，制备Ⅱ类

胶合板的热压温度分别降至 130 ℃ 和 140 ℃，其热压温度的差异是因为 MUF 树脂固化温度比酚醛树脂低而造成的。

作者作为主要发明人获得授权的 3 项专利技术表明，利用低温高反应活性增强剂增强大豆蛋白基胶黏剂可有效降低制备 II 类胶合板的热压温度，如图 7-13 所示，用 5% 低温活性 MDI 增强尿素改性大豆蛋白基胶黏剂，有效降低热压温度至 150 ℃，制备胶合板胶合强度 1.01 MPa，与未改性大豆蛋白基胶黏剂（0.5 MPa）相比胶合强度提高 1 倍；用增强剂 MVA 增强尿素改性大豆蛋白基胶黏剂，可降低热压温度至 140 ℃，制备胶合板胶合强度 1.03 MPa，与未改性大豆蛋白基胶黏剂（0.34 MPa）相比胶合强度提高 2 倍；用自制交联剂（CA）和络合剂（CW）增强改性大豆蛋白基胶黏剂，由于 CA 的低温交联作用和 CW 中大量重金属离子的低温络合作用，可使热压温度降至 120 ℃，制备胶合板胶合强度分别为 0.9 MPa 和 1.12 MPa，与未改性大豆蛋白基胶黏剂（0.1 MPa）相比胶合强度分别提高 9 倍和 10 倍。



A—二苯基甲烷二异氰酸酯（MDI）增强改性大豆蛋白基胶黏剂；B—甲基丙烯酰胺和引发剂 2, 2'-偶氮 [2-(2-咪唑啉-2-基) 丙烷] 二盐酸盐（MVA）增强改性大豆蛋白基胶黏剂；C—自制交联剂 CA 增强改性大豆蛋白基胶黏剂；D—自制络合剂（CW）增强改性大豆蛋白基胶黏剂；O₁₋₃—不同热压温度下的未改性大豆蛋白基胶黏剂

图 7-13 大豆蛋白基胶黏剂低温固化

Fig. 7-13 Low temperature curing of soybean meal-based adhesive

因此，由于蛋白质分子量大，低温流动性差，低温下难以形成足够的胶钉；同时，低温下大豆豆粕颗粒难以相互融合成致密胶层，因此对于普通大豆蛋白基胶黏剂，要使胶合板表现出高的力学性能，就需要高的热压温度（如

150 ℃ 以上)。添加可与大豆蛋白分子上功能基团低温反应的增强剂，有望降低大豆蛋白基胶黏剂热压温度。

高反应活性低分子量化合物或低聚物，具有低黏度及较低温度下的化学反应能力，能够赋予大豆蛋白基胶黏剂良好的低温流动性，并能与大豆蛋白分子中的一 NH_2 等基团以及木材上的一 OH 等基团在较低温度下发生化学反应形成化学键，保证大豆蛋白基胶黏剂的低温固化。因此，高反应活性化合物增强大豆蛋白基的低温固化与胶接机理如下：

(1) 润滑降黏作用。促进大豆蛋白分子的低温融合，与聚醋酸乙烯酯乳胶中增塑剂的作用相似，使大分子段软化，大分子链间阻力减小，大分子链能够充分融合，形成致密胶层，如图 7-14 所示。

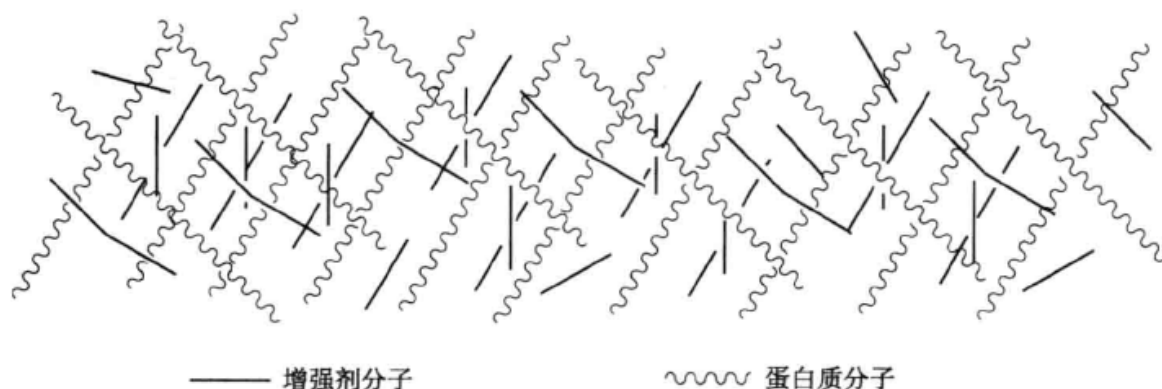


图 7-14 增强剂分子和大豆蛋白分子低温融合

Fig. 7-14 Blend between reinforcers and soy protein molecules at low temperature

(2) 交联增强作用 较低温度下（如 100 ~ 120 ℃），高反应活性化合物与一 NH_2 、一 OH 等反应，形成化学键，在大豆蛋白分子之间、大豆蛋白分子与木材之间形成化学键桥，如图 7-15 所示。

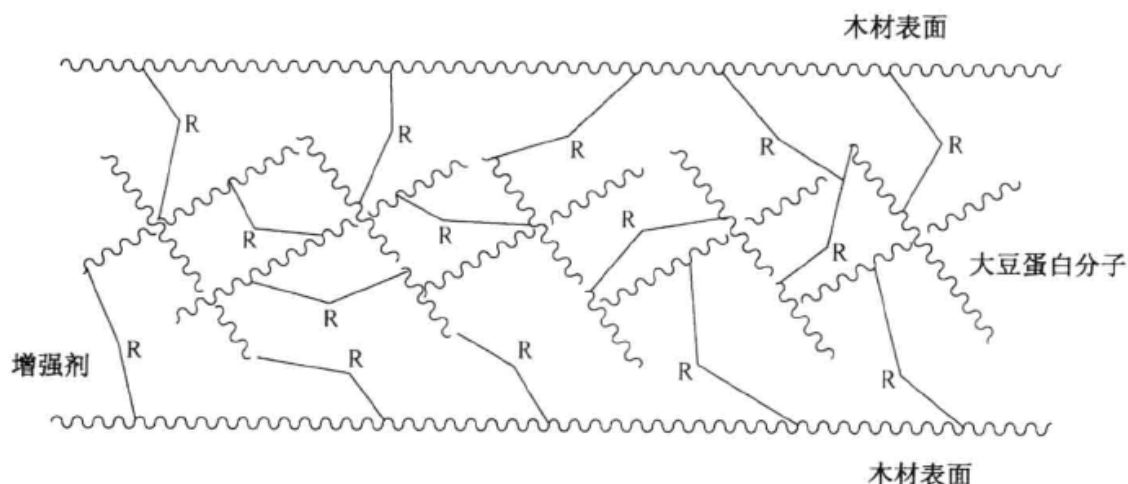


图 7-15 增强剂作用

Fig. 7-15 Interaction between reinforcers and soy protein molecules

7.5 小结

(1) 未改性大豆蛋白基胶黏剂胶接力主要来源于胶黏剂分子间, 胶黏剂分子和木材表面产生氢键作用以及较弱的机械结合力, 耐水胶接性能低。其固化机理为胶黏剂水分蒸发、分子相互缠绕和分子间作用力的形成。

(2) 改性大豆蛋白基胶黏剂胶接力来源于蛋白质分子舒展后形成的增强氢键作用、疏水作用力, 以及蛋白质分子解聚形成的增强机械结合力。其固化机理与未改性大豆蛋白基胶黏剂相同。

(3) 反应性增强剂增强改性大豆蛋白基胶黏剂胶接力主要来源于化学方法在胶黏剂体系中形成主干网络结构与大量氢键、疏水作用力共同作用, 以及增强的机械结合力。

纳米纤维增强改性大豆蛋白基胶黏剂胶接力主要来源于纳米纤维均匀分布形成的主干网络结构与增强氢键作用、疏水作用力共同作用, 以及机械结合力。

增强改性大豆蛋白基胶黏剂固化机理为胶黏剂水分蒸发与主干网络的形成。

(4) 大豆蛋白基胶黏剂低温固化机理为加入低温反应活性增强剂降低胶黏剂体系的固化温度。

8 结论与建议

8.1 主要结论

(1) 豆粕粒度和体系 pH 值对大豆蛋白基胶黏剂黏度和胶合板胶合强度有显著影响。随着豆粕粒度减小,胶黏剂黏度下降,胶合板胶合强度上升;随着胶黏剂体系 pH 值升高,胶黏剂黏度和胶合板胶合强度先上升后下降,在 pH 值为 9.0 时达到最大值。较佳的 NaOH 改性大豆蛋白基胶黏剂合成工艺如下:豆粕粒度 250 目,胶黏剂体系 pH 值为 9.0,反应温度为 20 ℃。

用 NaOH 改性大豆蛋白基胶黏剂制备纤维板,其静曲强度受热压温度影响显著,内结合强度受热压温度和施胶量影响显著。最佳热压工艺参数如下:热压温度为 180 ℃,热压时间为 25 s/mm,纤维含水率为 16%,施胶量为 14%,此工艺条件下制备纤维板静曲强度为 29.02 MPa,内结合强度为 0.74 MPa,满足国家标准要求。

(2) 变性剂 NaOH 和 SDS 对大豆蛋白分子的解聚效果显著,提高胶黏剂耐水胶接性能分别为 25% 和 30%,可用于配合不同 pH 值的增强剂。

(3) PEG 可有效降低 NaOH 改性大豆蛋白基胶黏剂的黏度,加入量为 10% 时,黏度降低 91%。

(4) MUF 树脂增强剂能有效提高改性大豆蛋白基胶黏剂耐水胶接性能,加入量为 30% 时制备胶合板胶合强度为 1.18 MPa,甲醛释放量为 0.22 mg/L,满足 II 类板标准要求、甲醛释放量 E_0 级标准和美国加州空气管理署 (CARB) 法案对胶合板甲醛释放量的要求。

MUF 树脂增强改性大豆蛋白基胶黏剂在 127 ℃ 附近有反应吸热峰,形成大量 $-\text{CH}_2-$ 连接大豆蛋白分子,在升温过程中胶黏剂储存模量随温度的上升先减小后增大,在 157 ℃ 达到最大值,玻璃化转变温度为 107.3 ℃。

热压温度对 MUF 树脂增强改性大豆蛋白基胶黏剂制备胶合板胶合强度和甲醛释放量有显著影响,随着热压温度升高,胶合板胶合强度增大,甲醛释放量降低。施胶量对胶合板甲醛释放量有显著影响,随着施胶量增大,胶合板甲醛释放量升高。优化热压工艺参数如下:单面施胶量为 165 g/m²,热压温度为

150 ℃, 热压时间为 70 s/mm, 热压压力为 1.2 MPa, 优化后胶合强度提高 24.2%, 甲醛释放量降低 21.4%。

(5) 酚醛树脂增强剂能有效提高大豆蛋白基胶黏剂耐水胶接性能, 添加量为 30% 时, 制备胶合板胶合强度为 1.30 MPa, 甲醛释放量为 0.30 mg/L, 满足 II 类板标准要求 and 甲醛释放量 E_0 级标准要求。

酚醛树脂增强改性大豆蛋白基胶黏剂在 130 ~ 160 ℃ 有明显固化放热峰, 形成大量 $-CH_2-$ 连接大豆蛋白分子, 固化后胶黏剂截面褶皱减少, 表面光滑。

热压温度和热压时间对酚醛树脂增强改性大豆蛋白基胶黏剂制备胶合板胶合强度和甲醛释放量有显著影响, 随热压温度升高和热压时间延长, 胶合板胶合强度增大, 甲醛释放量降低。优化热压工艺参数如下: 单面施胶量为 160 g/m^2 , 热压温度为 160 ℃, 热压时间为 80 s/mm, 热压压力为 1.2 MPa, 优化后胶合强度提高 18.2%, 甲醛释放量降低 8.8%。

添加多元胺化合物可有效降低酚醛树脂增强改性大豆蛋白基胶黏剂制备胶合板甲醛释放量, 加入量为 2.9% 时, 胶合板甲醛释放量降低至 0.13 mg/L, 胶合强度保持较好水平, 为 1.03 MPa。

(6) PAA 增强剂能有效增强改性大豆蛋白基胶黏剂, 添加量为 20% 时, 提高胶黏剂耐水胶接性能 60%, 制备胶合板满足美国 II 类板标准要求, 同时胶黏剂黏度降低 84.9%。

PAA 以肽键和大豆蛋白分子结合, 固化后胶黏剂截面没有裂缝和空隙, 表面褶皱减少, 平滑度增加。

(7) 纳米纤维能有效增强改性大豆蛋白基胶黏剂, 添加量为 0.5% 时, 提高胶黏剂耐水胶接性能 20%, 制备胶合板耐水性随热压温度的升高和热压时间的延长而增加, 在热压温度 165 ℃ 和热压时间 60 s/mm、热压温度 150 ℃ 和热压时间 80 s/mm 条件下制备的胶合板均可满足美国 II 类胶合板要求。

纳米纤维增强改性大豆蛋白基胶黏剂固化后截面空隙和褶皱减少、表面平滑。

(8) MUF 树脂、APF 树脂、PAA 及 CNW 四种增强剂在合适添加量下分别提高胶合板胶合强度 46%、102%、60% 及 20%, 其中 APF 树脂增强效果最明显。四种增强剂制备胶黏剂成本排序为 APF 树脂 > PAA \geq MUF 树脂 > CNW。

MUF 树脂和 APF 树脂增强大豆蛋白基胶黏剂制备胶合板甲醛释放量分别为 0.28 mg/L 和 0.13 mg/L, APF 树脂增强胶黏剂制备胶合板甲醛释放量较

小。

MUF 树脂、APF 树脂及 PAA 增强剂可降低大豆蛋白基胶黏剂黏度 37%、10% 及 85%，其中 PAA 增强剂对大豆蛋白基胶黏剂降黏效果最明显。

MUF 树脂和 APF 树脂增强剂为“甲醛类”增强剂，制备人造板不可避免的有甲醛释放，用 PAA 增强剂制备胶黏剂能够彻底解决人造板甲醛释放问题，但原材料仍依赖化石资源，CNW 增强剂可同时解决人造板甲醛释放问题和原材料化石资源依赖问题。

(9) 大豆蛋白基胶黏剂胶接力主要来源于胶黏剂分子间和胶黏剂分子与木材分子间产生氢键、机械结合力的共同作用。

改性大豆蛋白基胶黏剂胶接力来源除氢键和机械结合力外，还有蛋白质分子内部非极性基团暴露产生的疏水作用。

增强改性大豆蛋白基胶黏剂主要通过物理或者化学作用，形成主干网络结构和大量氢键与憎水作用力共同作用，以及增强机械结合力产生胶接力。

大豆蛋白基胶黏剂和改性大豆蛋白基胶黏剂固化机理为胶黏剂水分的蒸发，蛋白分子缠绕，分子间作用力的形成。增强改性大豆蛋白基胶黏剂固化机理为主干网络和分子间作用力的形成。

大豆蛋白基胶黏剂的低温固化机理为加入低温反应活性增强剂降低胶黏剂体系的固化温度。

8.2 建议

(1) 变性剂种类及其加入量对大豆蛋白 2、3、4 级结构的影响程度衡量有待更深入研究。

(2) 蛋白质 2、3、4 级结构变化程度与耐水性提高以及对交联剂增强效果的影响需要进一步研究。

(3) 大豆蛋白基胶黏剂属于蛋白胶，天然耐久性可能比“三醛”差，需进行耐久性测试。

参 考 文 献

- [1] 迟玉洁, 朱秀清, 李文滨. 大豆蛋白质加工新技术 [M]. 北京: 科学出版社, 2008.
- [2] 陈嘉川, 谢益民, 李彦春, 等. 天然高分子科学 [M]. 北京: 科学出版社, 2007.
- [3] 郭梦麟. 蛋白质木材胶黏剂 (续) [J]. 林产工业, 2005, 32 (6): 7-11.
- [4] 黄友如, 华欲飞. 大豆分离蛋白化学改性及其对功能性质的影响 [J]. 中国油脂, 2003, (4): 17-19.
- [5] 栾建美. 化学修饰大豆蛋白胶黏特性的研究 [D]. 无锡: 江南大学, 2006: 10-15.
- [6] 梁向晖, 付时雨, 林荣斌, 等. 大豆蛋白胶粘剂的化学改性研究进展 [J]. 中国胶粘剂, 2007, 16 (3): 37-40.
- [7] 李和平. 胶黏剂生产原理与技术 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2009.
- [8] 刘天一, 迟玉杰. 大豆分离蛋白的磷酸化改性及功能性质的研究 [J]. 食品与发酵工业, 2004, 30 (6): 118-124.
- [9] 刘玉环, 蒋启海, 罗爱香. 大豆球蛋白变性剂等对豆胶黏度的影响 [J]. 林业科技, 2006, 31 (4): 48-51.
- [10] 刘玉环, 蒋启海, 阮榕生. 耐水性大豆基木材胶粘剂两步法工艺研究 [J]. 大豆科学, 2006, 25 (3): 259-264.
- [11] 刘玉环, 阮榕生, 林向阳. 大豆基木材胶粘剂的研发 [J]. 福建林业科技, 2005, 32 (4): 1-5.
- [12] 莫文敏. 大豆分离蛋白膜性能的强化和应用研究 [D]. 广州: 华南理工大学, 2000.
- [13] 苏丹, 李树君, 赵凤敏, 等. 超高压对大豆蛋白结构和功能性质影响的研究进展 [J]. 包装与食品机械, 2009, 27 (5): 111-115.
- [14] 陶红, 梁歧, 张鸣镝. 热处理对大豆蛋白水解液分子量的影响 [J]. 食品科学, 2003, 24 (11): 37-39.
- [15] 王业东, 卞科. 一种新兴的绿色胶粘剂: 浅谈改性植物蛋白基木材胶粘剂 [J]. 化学与粘合, 2003, 4: 179-181.
- [16] 王伟宏, 徐国良. 蛋白胶/PF 混合应用 [J]. 东北林业大学学报, 2007, 35 (2): 57-58.
- [17] 汪立君, 李里特, 张晓峰. 利用 DSC 对大豆蛋白质热变性的研究 [J]. 中国农业大学学报, 2001, 6 (6): 93-96.
- [18] 颜镇, 李华. 再识木材胶粘剂 [J]. 中国人造板, 2006, 13 (5): 5-8.
- [19] 周瑞宝, 周兵. 大豆 7S 和 11S 球蛋白的结构和功能性质 [J]. 中国粮油学报, 1998, 12 (6): 39-42.
- [20] 张亚慧, 于文吉. 生物质胶粘剂在木材工业中的研究与应用现状分析 [J]. 中国胶粘剂, 2007, 16 (6): 33-38.
- [21] 张亚慧, 于文吉, 祝荣先. 苯酚改性豆基蛋白胶黏剂的制备及胶接强度的研究 [J]. 化学与粘合, 2008, 30 (1): 13-16.
- [22] 张军涛, 杨晓泉, 黄立新. 改性大豆蛋白胶粘剂的研究进展 [J]. 粘接, 2004, 25 (4): 32-34.
- [23] 张忠涛. 我国木材工业用胶黏剂产业现状及发展趋势 [J]. 林产工业, 2011, (3): 1-5.
- [24] 张洋, 周定国, 杨波, 等. 豆胶制造速生杨木 II 类胶合板的工艺研究 [J]. 中国人造板, 2007, 14 (5): 7-9.

- [25] 赵科, 郝许峰, 刘大壮. 大豆分离蛋白复合胶粘剂研制 [J]. 郑州工业大学学报, 2000, 21 (1): 15-17.
- [26] Allen, K. W. . Aspects of adhesion [M]. London: University of London Press, 1965.
- [27] Anfinsen, C. B. . Protein structure [M]. New York: John Wiley and Sons, Inc. , 1959.
- [28] Ashby, M. F. , Jones, D. R. H. . Engineering materials: an introduction to their properties and applications [M]. Oxford: Pergamon Press, 1989.
- [29] Boyer, R. A. , Crupi, J. , Atkinson, W. T. . Protein manufacture [P]. US Patent 2377853, 1945.
- [30] Chabba, S. j. , Netravali, A. N. . 'Green' composites Part 2: Characterization of flax yarn and glutaraldehyde/poly (vinyl alcohol) modified soy protein concentrate composites [J]. Journal of materials science, 2005, (5): 6275-6282.
- [31] Chakraborty, A. , Sain, M. , Kortschot, M. . Cellulose microfibrils: A novel method of preparation using high shear refining and cryocrushing [J]. Holzforschung, 2005, 59 (1): 102-107.
- [32] Cheng, E. Z. , Sun, X. Z. , Karr, G. S. . Adhesive properties of modified soybean flour in wheat straw particleboard [J]. Composites Part a - Applied Science and Manufacturing, 2004, 35 (3): 297-302.
- [33] Choi, W. Y. , Lee, C. M. , Park, H. J. . Development of biodegradable hot - melt adhesive based on poly -epsilon - caprolactone and soy protein isolate for food packaging system [J]. Lwt - Food Science and Technology, 2006, 39 (6): 591-597.
- [34] Coco, C. E. , Graham, P. M. , Krinski, T. L. . Modified protein adhesive binder and method of producing [P]. US Patent 4474694, 1984.
- [35] Dufresne, A. , Cavaille, J. Y. , Vignon, M. R. . Mechanical behavior of sheets prepared from sugar beet cellulose microfibrils [J]. Journal of Applied Polymer Science, 1997, 64 (6): 1186-1194.
- [36] Eichhorn, S. J. . Cellulose nanowhiskers: promising materials for advanced applications [J]. Soft Matter, 2011, 7 (2): 303-315.
- [37] Erickson, D. R. . Practical handbook of soybean processing and utilization [M]. Illinois: Aocs. Press, 1995.
- [38] Favier, V. , Canova, G. R. , Cavaille, J. Y. , Chanzy, H. , Dufresne, A. , Gauthier, C. . Nano-composite Materials from Latex and Cellulose Whiskers [J]. Polymers for Advanced Technologies, 1995, 6 (5): 351-355.
- [39] Franzen, K. L. , Kinsella, J. E. . Functional properties of succinylated and acetylated soy protein [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1976, 24: 788-795.
- [40] Fu, S. , Cheng, S. , Ma, L. . Copolymerization mechanism and properties of melamine - phenol - formaldehyde resin [J]. Journal of Beijing Forestry University, 2008, 30: 107-112.
- [41] Gao, Q. , Shi, S. Q. , Li, J. , Liang, K. , Zhang, X. . Soybean meal - based wood adhesives enhanced by modified polyacrylic acid solution [J]. Bioresources, 2012, 7 (1): 946-956.
- [42] Gao, Q. , Shi, S. Q. , Zhang, S. , Li, J. . Soybean Meal Based Adhesive Enhanced by MUF Resin [J]. Journal of Applied Polymer Science 2012, 2012, 125: 3676-3681.
- [43] Gardziella, A. , Pilato, L. A. , Knop, A. . Phenolic Resins: Chemistry, Applications, Standardization, Safety and Ecology [M]. New York: Springer, 2000: 1-50.
- [44] Guerrero, P. , de la Caba, K. . Thermal and mechanical properties of soy protein films processed at differ-

- ent pH by compression [J]. Journal of Food Engineering, 2010, 100 (2): 261 - 269.
- [45] Hettiarachchy, N. S., Kalapathy, U., Myers, D. J. Alkali - modified soy protein with improved adhesive and hydrophobic properties [J]. Journal of the American Oil Chemists' Society, 1995, 72 (12): 1461 - 1464.
- [46] Hinterwaldner, R. Plant proteins as resources for innovation in backbone binders [J]. Coating, 1997, 30: 323 - 325.
- [47] Huang, J., Li, K. C. A new soy flour - based adhesive for making interior type II plywood [J]. Journal of the American Oil Chemists' Society, 2008, 85 (1): 63 - 70.
- [48] Huang, W. N., Sun, X. Z. Adhesive properties of soy proteins modified by sodium dodecyl sulfate and sodium dodecylbenzene sulfonate [J]. Journal of the American Oil Chemists' Society, 2000, 77 (7): 705 - 708.
- [49] Huang, W. N., Sun, X. Z. Adhesive properties of soy proteins modified by urea and guanidine hydrochloride [J]. Journal of the American Oil Chemists' Society, 2000, 77 (1): 101 - 104.
- [50] Iwamoto, S., Nakagaito, A. N., Yano, H., Nogi, M. Optically transparent composites reinforced with plant fiber - based nanofibers [J]. Applied Physics a - Materials Science & Processing, 2005, 81 (6): 1108 - 1112.
- [51] Iwatake, A., Nogi, M., Yano, H. Cellulose nanofiber - reinforced polylactic acid [J]. Composites Science and Technology, 2008, 68: 2103 - 2106.
- [52] Jhonson, L. A., Myers, D. J., Burden, D. J. Early Uses of Soy Protein in Far East [J]. INFORM, 1984, 3: 282 - 284.
- [53] Kalapathy, U., Hettiarachchy, N., Myers, D., Hanna, M. A. Modification of soy proteins and their adhesive properties on woods [J]. Journal of the American Oil Chemists' Society, 1995, 72 (5): 507 - 510.
- [54] Kalapathy, U., Hettiarachchy, N. S., Myers, D., Rhee, K. C. Alkali - modified soy proteins: Effect of salts and disulfide bond cleavage on adhesion and viscosity [J]. Journal of the American Oil Chemists' Society, 1996, 73 (8): 1063 - 1066.
- [55] Karnnet, S., Potiyaraj, P., Pimpan, V. Preparation and properties of biodegradable stearic acid - modified gelatin films [J]. Polymer Degradation and Stability, 2005, 90 (1): 106 - 110.
- [56] Kim, M. G., Nieh, W. L. S., Meacham, R. M. Study on the curing of phenol - formaldehyde resol resins by dynamic mechanical analysis [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1991, 30 (4): 798 - 803.
- [57] Kinsella, J. E. Functional properties of soy proteins [J]. Journal of the American Oil Chemists' Society, 1979, 56 (3): 242 - 258.
- [58] Krinski, T. L., CoCo, C. E. Use of soy polysaccharides as a thickening agent for alkali silicate adhesive [P]. US Patent 4437893, 1984.
- [59] Krinski, T. L., Steinmetz, A. L. Protein modified with a silanation reagent as a adhesive binder and process of producing [P]. US Patent 4713116, 1987.
- [60] Kulpinski, P. Cellulose Nanofibers Prepared by the NMethylmorpholine - N - oxide Method [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2005, 98 (4): 1855 - 1859.

- [61] Kumar, R. , Choudhary, V. , Mishra, S. , Varma, I. K. . Enzymatically - modified soy protein part 2: adhesion behaviour [J] . Journal of Adhesion Science and Technology, 2004, 18 (2): 261 - 273.
- [62] Kumar, R. , Choudhary, V. , Mishra, S. , Varma, I. K. . Enzymatically modified soy protein - Part 1. Thermal behaviour [J] . Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2004, 75 (3): 727 - 738.
- [63] Kumar, R. , Choudhary, V. , Mishra, S. , Varma, I. K. , Mattiason, B. . Adhesives and plastics based on soy protein products [J] . Industrial Crops and Products, 2002, 16 (3): 155 - 172.
- [64] Kumar, R. , Liu, D. , Zhang, L. . Advances in proteinous biomaterials [J] . Journal of Biobased Materials and Bioenergy, 2008, 2 (1): 1 - 24.
- [65] Lambuth, A. L. . Soybean glues [M] . New York: Van Nostrand, 1977: 172 - 180.
- [66] Lambuth, A. L. . Handbook of Adhesives [M] . New York: Van Nostrand, 1997.
- [67] Lambuth, A. L. . Blood and casein glues [M] . New York: Marcel Dekker Inc, 2001.
- [68] Li, F. , Li, X. P. , Wang, W. H. . Soy flour adhesive modified with urea, citric acid and boric acid [J]. Pigment & Resin Technology, 2010, 39 (4): 223 - 227.
- [69] Li, K. C. , Peshkova, S. , Geng, X. L. . Investigation of soy protein - Kymene (R) adhesive systems for wood composites [J] . Journal of the American Oil Chemists' Society, 2004, 81 (5): 487 - 491.
- [70] Liang, F. , Wang, Y. . Effect of silane coupling agents on the interface of soy protein and glass fibre [R]. Proc. Am. Soc. Compos. Tech. Conf. 14th, 1999: 511 - 520.
- [71] Ling, N. , Hori, N. , Takemura, A. . Effect of postcure conditions on the dynamic mechanical behavior of water - based polymer - isocyanate adhesive for wood [J] . Journal of Wood Science, 2008, 54 (5): 377 - 382.
- [72] Liu, K. S. . Soybeans: chemistry, technology, and utilization [M] . New York: Aspen Publication, Inc. , 1997.
- [73] Liu, Y. , Li, K. C. . Chemical modification of soy protein for wood adhesives [J] . Macromolecular Rapid Communications, 2002, 23 (13): 739 - 742.
- [74] Liu, Y. , Li, K. C. . Modification of soy protein for wood adhesives using mussel protein as a model: The influence of a mercapto group [J] . Macromolecular Rapid Communications, 2004, 25 (21): 1835 - 1838.
- [75] Liu, Y. , Li, K. C. . Development and characterization of adhesives from soy protein for bonding wood [J]. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2007, 27 (1): 59 - 67.
- [76] Ljungberg, N. , Bonini, C. , Bortolussi, F. , Boisson, C. , Heux, L. , Cavaille, J. Y. . New nano-composite materials reinforced with cellulose whiskers in atactic polypropylene: Effect of surface and dispersion characteristics [J] . Biomacromolecules, 2005, 6 (5): 2732 - 2739.
- [77] Lodha, P. , Netravali, A. N. . Characterization of stearic acid modified soy protein isolate resin and ramie fiber reinforced "green" composites [J] . Composites Science and Technology, 2005, 65 (7 - 8): 1211 - 1225.
- [78] Lorenz, L. , Frihart, C. R. , Wescott, J. M. . Chromatographic analysis of the reaction of soy flour with formaldehyde and phenol for wood adhesives [J] . Journal of the American Oil Chemists' Society, 2007, 84 (8): 769 - 776.
- [79] Lorenz, L. F. , Conner, A. H. , Christiansen, A. W. . Effect of soy protein additions on the reactivity and

- formaldehyde emissions of urea - formaldehyde [J]. Forest products journal, 1999, 49 (3): 73 - 77.
- [80] Mackay, C. D. . Good adhesive bonding starts with surface preparation [J]. Adhesives Age, 1998, 41: 30 - 32.
- [81] Menard, K. P. . Dynamic Mechanical Analysis: A Practical Introduction [M]. New York: CRC Press, 1999.
- [82] Mo, X. , Sun, X. . Thermal and Mechanical Properties of Plastics Molded from Urea - Modified Soy Protein Isolates [J]. Journal of the american oil chemists' society, 2001, 78 (8): 867 - 872.
- [83] Mo, X. Q. , Hu, J. , Sun, X. S. , Ratto, J. A. . Compression and tensile strength of low - density straw -protein particleboard [J]. Industrial Crops and Products, 2001, 14 (1): 1 - 9.
- [84] Mo, X. Q. , Sun, X. Z. . Thermal and mechanical properties of plastics molded from sodium dodecyl sulfate - modified soy protein isolates [J]. Journal of Polymers and the Environment, 2000, 8 (4): 161 - 166.
- [85] Mo, X. Q. , Zhong, Z. K. , Wang, D. H. . Soybean Glycinin Subunits: Characterization of Physico - chemical and Adhesion Properties [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2006, 54 (20): 7589 - 7593.
- [86] Mohanty, A. K. , Misra, M. , Drzal, L. T. . Natural Fibers, Biopolymers, and Biocomposites [M]. New York: CRC Press, 2005.
- [87] Nakagaito, A. N. , Yano, H. . Novel high - strength biocomposites based on microfibrillated cellulose having nano - order - unit web - like network structure [J]. Applied Physics a - Materials Science & Processing, 2005, 80 (1): 155 - 159.
- [88] Nanda, P. K. , Rao, K. K. , Nayak, P. L. . Biodegradable polymers. XI. Spectral, thermal, morphological, and biodegradability properties of environment - friendly green plastics of soy protein modified with thiousemicarbazide [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2007, 103 (5): 3134 - 3142.
- [89] No, B. Y. , Kim, M. G. . Curing of low level melamine - modified urea - formaldehyde particleboard binder resins studied with dynamic mechanical analysis (DMA) [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2005, 97 (1): 377 - 389.
- [90] Nordqvist, P. , Khabbaz, F. , Malmstrom, E. . Comparing bond strength and water resistance of alkali - modified soy protein isolate and wheat gluten adhesives [J]. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2010, 30 (2): 72 - 79.
- [91] Omrani, A. , Simonb, L. C. , Rostami, A. A. . Influences of cellulose nanofiber on the epoxy network formation [J]. Materials Science and Engineering: A, 2008, 490 (1 - 2): 131 - 137.
- [92] Park, B. D. , Kim, J. W. . Dynamic mechanical analysis of urea - formaldehyde resin adhesives with different formaldehyde - to - urea molar ratios [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2008, 108 (3): 2045 - 2051.
- [93] Pizzi, A. . Wood adhesive [M]. New York: Marcel Dekker, Inc. , 1989.
- [94] Pizzi, A. , Mittal, K. L. . Handbook of adhesive technology [M]. New York: M. Dekker, 2003.
- [95] Prasittisopin, L. , Li, K. C. . A new method of making particleboard with a formaldehyde - free soy - based adhesive [J]. Composites Part a - Applied Science and Manufacturing, 2010, 41 (10): 1447 - 1453.
- [96] Qi, G. , Sun, X. . Soy Protein Adhesive Blends with Synthetic Latex on Wood Veneer [J]. Journal of the

- American Oil Chemists' Society, 2011, 88 (2): 271 - 281.
- [97] Qi, G. Y., Sun, X. S. Peel adhesion properties of modified soy protein adhesive on a glass panel. Ind [J]. Crop Production, 2010, 32 (3): 208 - 212.
- [98] Rassam, G. Use of Soy/PF resin for Old Corrugated Container (OCC) - wood Composites [J]. Materials Letters, 2008, 62 (17 - 18): 3236 - 3239.
- [99] Ressouany, M., Cachon, C., Lacroix, M. Irradiation dose and calcium effect on the mechanical properties of cross - linked caseinate films [J]. Agricultural food chemistry, 1998, 46 (8): 1619 - 1623.
- [100] Damodaran, S. Refolding of thermally unfolded soy proteins during the colling regime of the gelation process: effect on gelation [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1988, 36 (2): 262 - 296.
- [101] Sair, L. Soybean protein [P]. US Patent 2881076, 1959.
- [102] Saito, T., Kimura, S., Nishiyama, Y., Isogai, A. Cellulose Nanofibers Prepared by TEMPO - Mediated Oxidation of Native Cellulose [J]. Biomacromolecules, 2007, 8 (8): 2485 - 2491.
- [103] Sakurada, I., Nukushina, Y., Ito, T. Experimental determination of the elastic modulus of crystalline regions in oriented polymers [J]. Journal of Polymer Science, 1962, 57 (165): 651 - 660.
- [104] Schmidt, V., Giacomelli, C., Soldi, V. Thermal stability of films formed by soy protein isolate - sodium dodecyl sulfate [J]. Polymer Degradation and Stability, 2005, 87 (1): 25 - 31.
- [105] Schwarzkopf, M., Huang, J., Li, K. C. A Formaldehyde - Free Soy - Based Adhesive for Making Oriented Strandboard [J]. Journal of Adhesion Science and Technology, 2010, 86 (3): 352 - 364.
- [106] Seal, R. Industrial soy protein technology [M]. London: Applied Science Publication Ltd, 1980.
- [107] Sherman, P. Food Texture and Rheology [M]. London: Academic Press, 1979.
- [108] Shi, J. S., Shi, S. Q., Barnes, H. M., Pittman, C. U. A chemical process for preparing cellulosic fibers hierarchically from kenaf bast fibers [J]. Bioresources, 2011, 6 (1): 879 - 890.
- [109] Siro, I., Plackett, D. Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: a review [J]. Cellulose, 2010, 17 (3): 459 - 494.
- [110] Sorgentini, D. A., Wagner, J. R., Anon, M. C. Effects of thermal treatment of soy protein isolate on the characterist and structure - function relationship of soluble and insoluble fractions [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1995, 43 (9): 2471 - 2479.
- [111] Sun, X. Z., Bian, K. Shear strength and water resistance of modified soy protein adhesives [J]. Journal of the American Oil Chemists' Society, 1999, 76 (8): 977 - 980.
- [112] Tang, C., Liu, H. Cellulose nanofiber reinforced poly (vinyl alcohol) composite film with high visible light transmittance [J]. Composites: Part A, 2008, 39 (10): 1638 - 1643.
- [113] Tsai, J. S., Yamada, K., Murakami, H., Omura, H. Effect of Polysaccharides on Textural Characteristics of Soy Protein Isolate Emulsion [J]. Nippon Shokuhin Kogyo Gakkai - Shi, 1989, 36 (9): 765 - 768.
- [114] Vasenin, R. M. Adhesion: Fundamentals and practice the ministry of technology [M]. London: Macclaren and Sons, 1969.
- [115] Wallenberger, F. T., Weston, N. E. Natural fibers, plastics and composites [M]. New York: Kluwer academic publishers, 2004.

- [116] Wang, D. , Sun, X. S. , Yang, G. , Wang, Y. . Improved water resistance of soy protein adhesive at isoelectric point [J] . Transactions of the Asabe, 2009, 52 (1): 173 - 177.
- [117] Wang, J. W. , Laborie, M. P. G. , Wolcott, M. P. . Kinetic analysis of phenol - formaldehyde bonded wood joints with dynamical mechanical analysis [J] . Thermochim Acta, 2009, 491 (1 - 2): 58 - 62.
- [118] Wang, W. H. , Li, X. P. , Zhang, X. Q. . A soy - based adhesive from basic modification [J]. Pigment & Resin Technology, 2008, 37 (2): 93 - 97.
- [119] Wang, Y. , Mo, X. , Sun, X. S. , Wang, D. H. . Soy protein adhesion enhanced by glutaraldehyde crosslink [J] . Journal of Applied Polymer Science, 2007, 104 (1): 130 - 136.
- [120] Wang, Y. , Wang, D. , Sun, X. S. . Thermal properties and adhesiveness of soy protein modified with cationic detergent [J] . Journal of the American Oil Chemists' Society, 2005, 82 (5): 357 - 363.
- [121] Wangaard, F. . Wood: Its Structure and Properties [M] . Philadelphia: Pennsylvania State University Press, 1981.
- [122] Wescot, J. M. , Frihar, C. R. . Competitive Soybean Flour/Phenol - Formaldehyde Adhesives for Oriented Strandboard [J] . 38th International Wood Composites Symposiu, 2004: 199 - 205.
- [123] Xiang, Q. , Lee, Y. Y. , Pettersson, P. O. , Torget, R. W. . Heterogeneous Aspects of Acid Hydrolysis of α - Cellulose [J] . Applied Biochemistry and Biotechnology, 2003, 107 (1 - 3): 505 - 517.
- [124] Yano, H. , Sugiyama, J. , Nakagaito, A. N. , Nogi, M. , Matsuura, T. , Hikita, M. , Handa, K. . Optically transparent composites reinforced with networks of bacterial nanofibers [J] . Advanced Materials, 2005, 17 (2): 153 - 155.
- [125] Zhang, Z. H. , Hua, Y. F. . Urea - modified soy globulin proteins (7S and 11S): Effect of wettability and secondary structure on adhesion [J] . Journal of the American Oil Chemists' Society, 2007, 84 (9): 853 - 857.
- [126] Zhong, Z. , Sun, X. S. . Plywood adhesives by blending soy protein polymer with phenol - formaldehyde resin [J] . Journal of Biobased Materials and Bioenergy, 2007, 1 (3): 380 - 387.
- [127] Zhong, Z. K. , Sun, S. X. . Properties of soy protein isolate/poly (ethylene - co - ethyl acrylate - co - maleic anhydride) blends [J] . Journal of Applied Polymer Science, 2003, 88 (2): 407 - 413.
- [128] Zhong, Z. K. , Sun, X. S. , Fang, X. H. , Ratto, J. A. . Adhesion properties of soy protein with fiber cardboard [J] . Journal of the American Oil Chemists' Society, 2001, 78 (1): 37 - 41.
- [129] Zhong, Z. K. , Sun, X. S. , Fang, X. H. , Ratto, J. A. . Adhesive strength of guanidine hydrochloride - modified soy protein for fiberboard application [J] . International Journal of Adhesion and Adhesives, 2002, 22 (4): 267 - 272.
- [130] Zhong, Z. K. , Sun, X. Z. , Wang, D. H. . Isoelectric pH of Polyamide - Epichlorohydrin Modified Soy Protein Improved Water Resistance and Adhesion Properties [J] . Applied Polymer Science, 2006, 103 (4): 2261 - 2270.
- [131] Zhong, Z. K. , Sun, X. Z. S. , Fang, X. H. , Ratto, J. A. . Adhesion strength of sodium dodecyl sulfate - modified soy protein to fiberboard [J] . Journal of Adhesion Science and Technology, 2001, 15 (12): 1417 - 1427.